



Etude de l'adsorption critique par réflectivité de neutrons. Application à la compréhension de mécanismes environnementaux

Jacques Jestin

► To cite this version:

Jacques Jestin. Etude de l'adsorption critique par réflectivité de neutrons. Application à la compréhension de mécanismes environnementaux. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2001. Français. NNT: . tel-00001286

HAL Id: tel-00001286

<https://theses.hal.science/tel-00001286>

Submitted on 27 Mar 2002

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE de BRETAGNE OCCIDENTALE

Etude de l'adsorption critique par réflectivité de neutrons

Application à la compréhension de mécanismes environnementaux

Présentée par Jacques JESTIN

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE de BRETAGNE OCCIDENTALE

Soutenue le 18 décembre 2001 devant un jury composé de :

M. P.-G. De Gennes	<i>président</i>
M. J. Meunier	<i>rapporteur</i>
M. P. Damay	<i>rapporteur</i>
M. P. Toulhoat	
M. M. L'Her	
M. G. Zalczer	
M. C. Militon	
Mme M. Privat	<i>directeur de thèse</i>

*A Gaelle,
à ma famille.*

Remerciements

Gilbert Zalczer m'a accompagné quotidiennement durant ces trois années. Les enseignements et la rigueur scientifique qu'il a su me communiquer ainsi que sa grande disponibilité m'ont permis de mener à bien ce travail. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec lui et je lui exprime toute ma gratitude.

Mireille Privat m'a proposé ce sujet et a été présente tout au long de cette thèse malgré l'éloignement géographique. Je la remercie pour son enthousiasme et ses encouragements qui m'ont toujours été d'un grand soutien.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Messieurs Pierre Damay et Jacques Meunier d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit ainsi qu'à Messieurs Maurice L'Her et Christian Militon d'avoir accepté de participer au jury. J'ai eu beaucoup de plaisir à discuter de ce travail avec Monsieur Pierre Toulhoat et je le remercie de sa participation.

Monsieur Pierre-Gilles De Gennes m'a fait l'honneur d'accepter de présider ce jury et je l'en remercie.

Cette thèse a été cofinancée par le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) et l'Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME). Je remercie ces deux organismes d'avoir ainsi permis la réalisation de ce travail. Je remercie Messieurs Jacques Hamman et Hervé Des Abbayes de m'avoir accueilli dans leur laboratoire, le Service de Physique de l'Etat Condensé (SPEC) à Saclay et le laboratoire de Chimie de L'université de Bretagne Occidentale à Brest.

C'est avec Lay-Thang Lee que j'ai débuté mes premières expériences de réflectivité de neutrons au LLB. Son extrême gentillesse, son intérêt pour le sujet et ses conseils avisés ont été d'un grand soutien et je lui adresse tous mes remerciements. Alain Menelle a participé à une grande partie des expériences présentées dans ce manuscrit. Toujours disponible, j'ai grandement profité de ses compétences scientifiques et techniques au travers de nombreuses discussions. Je lui exprime ma profonde gratitude. Je remercie Didier Lairez et Julian Oberdisse pour l'aide qu'ils m'ont apportée lors des expériences de diffusion aux petits angles.

Durant ces trois années, j'ai pu bénéficier des compétences scientifiques et humaines de nombreuses personnes. Je tiens à remercier Messieurs Patrick Guenoun, Alan Braslau, Michel Alba, Marco Bonetti, Jean Daillant et Mohammed Daoud de l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail. Un merci particulier à Michel pour les sandwiches du midi. Mes remerciements vont également à Christian Blot et Daniel Luzet pour le soutien technique et leur éternelle bonne humeur. De nombreux soucis administratifs ont pu être démêlés grâce aux talents de Raymonde Marciano, Eliane Jallot et Michèle Kerleroux. Cécile Gasquet et Anne Capdepon ont été d'un grand secours dans la résolution des problèmes informatiques. Mes séjours à Brest ont toujours été d'agréables moments grâce à Cécile Le Caudrec, Dominique Andrieux, Jean-Pierre Huruguen, René Olier et Marie-claire Fritsch. Merci à Frédéric Dubreuil pour les innombrables conseils en Latex que j'ai pu glaner auprès de lui. Toute ma reconnaissance à Francois Muller pour les

échanges que nous avons eus durant notre cohabitation et à Antonio Checco pour son soutien lors de la dernière ligne droite de la rédaction. Je souhaite à Antonio, ainsi qu'à Guillaume Rommet-Lemmone, beaucoup de courage pour leur fin de thèse.

Plusieurs personnes étrangères au milieu scientifique ont contribué de manière inestimable à ce travail. Je ne remercierai sans doute jamais assez mes parents, Francoise et Louis de leur réconfort omniprésent durant ces trois années, ainsi que Gwen et Annaïg. La présence de mes Grand-parents lors de la soutenance restera pour moi un magnifique souvenir. Toute ma reconnaissance à Yann, Sandra, Guillaume, Karen, Dam's, Kelig, Seb, Céline, Erwan, Mike, Hugues et Aurélie, Gilles, Franck, Stan et Edouard pour leur amitié. Mention spéciale à Eric pour son déplacement depuis la Mayenne profonde et à Francis pour ses mails fraîchement postés du sud de la Californie. Enfin, ce travail doit énormément à Gaelle dont le soutien de chaque instant a su me donner la force d'aller jusqu'au bout.

Table des matières

Introduction	10
1 Des sols pollués aux phénomènes critiques...	17
1.1 Introduction	17
1.2 Les mélanges binaires partiellement miscibles	19
1.2.1 Qu'est ce qu'un mélange binaire partiellement miscible?	19
1.2.2 Paramètre d'ordre	20
1.2.3 Analogie avec d'autres systèmes, universalité	20
1.3 Description théorique des phénomènes critiques	22
1.3.1 Théorie de Landau	22
1.3.2 La longueur de corrélation	23
1.3.3 Exposants critiques	24
1.3.4 Théorie du groupe de renormalisation	25
1.4 Phénomènes liés à la présence d'une interface	26
1.4.1 La description de Cahn	27
1.4.2 Universalité du phénomène	28
1.4.3 Démarche de l'étude	30
2 Description théorique de l'adsorption critique	33
2.1 Introduction	33
2.2 Forme générale du profil	33
2.3 Les fonctions d'interpolation	36
2.3.1 La loi en puissance-exponentielle	37
2.3.2 La loi Padé-exponentielle	37
2.3.3 La loi sinus-hyperbolique	37
2.3.4 Les modèles P_1 et P_3	37
2.4 Le régime de l'adsorption critique	38
2.5 Universalité du profil	39
2.5.1 Les paramètres du profil	39

2.5.2	Conclusion	41
2.6	Expériences antérieures en réflectivité de neutrons	42
2.6.1	L'expérience de Zhao et al.	42
2.6.2	L'expérience de P. Sibille	42
2.6.3	L'expérience de Howse et al.	44
2.6.4	Conclusion	45
3	La réflectivité de neutrons	49
3.1	Principes de la réflectivité de neutrons	49
3.1.1	Equation de Schrödinger et potentiel d'interaction	49
3.1.2	Indice neutronique, réflexion totale et angle critique	50
3.1.3	Expression générale de la réflectivité	52
3.2	Le calcul de la réflectivité à l'interface liquide-vapeur	53
3.2.1	Réflectivité de Fresnel	53
3.2.2	Evolutions attendues pour l'adsorption critique	54
3.3	Réflectivité à l'interface solide-liquide	59
3.3.1	Réflectivité de Fresnel	59
3.3.2	Cas d'une monocouche adsorbée sur un substrat	60
3.4	Mesure d'une courbe de réflectivité	61
3.4.1	La technique du temps de vol	61
3.4.2	Les réflectomètres utilisés	62
4	Caractérisation des mélanges critiques	67
4.1	Préparation des échantillons	67
4.2	Détermination des courbes de coexistence	68
4.2.1	Principe de la mesure	68
4.2.2	Acquisition et traitement des données	68
4.2.3	Détermination des paramètres critiques	70
4.3	Mesure des longueurs de corrélation	70
4.3.1	Origine de la diffusion	72
4.3.2	Principe et montage de l'expérience	73
4.3.3	L'acquisition et le traitement des données	74
4.3.4	Mesures de la viscosité	76
4.3.5	Le calcul de la longueur de corrélation	77
5	Etude de l'adsorption critique	83
5.1	Dispositif expérimental	83
5.1.1	La cellule de mesure et le thermostat	83
5.1.2	Résolution angulaire	84

5.1.3	Mesure de turbidité optique	85
5.1.4	Les mesures de transmission	86
5.2	Mesure des spectres de réflectivité	88
5.2.1	La préparation des échantillons	88
5.2.2	Résultats obtenus pour le mélange C_6F_{14} - C_6H_{14}	88
5.2.3	Résultats obtenus sur le mélange CD_3OD - C_6H_{12}	90
5.2.4	Résultats obtenus sur le mélange CH_3OH - C_6D_{12}	93
5.3	Ajustements des courbes de réflectivité	95
5.3.1	Objectifs de l'analyse	95
5.3.2	Méthode de calcul	96
5.3.3	Qualité des ajustements	98
5.4	Discussion des paramètres obtenus	113
5.4.1	L'exposant β/ν	113
5.4.2	Les amplitudes P_0 et P_∞	114
5.5	Conclusion	117
6	Etude du profil non-critique	121
6.1	Introduction	121
6.2	Description de l'expérience	123
6.3	Résultats	123
6.4	Analyse et conclusion	125
7	Adsorption à l'interface solide-liquide : étude par réflectivité de neutrons	129
7.1	Vers un système plus réaliste	129
7.2	Description du système	132
7.2.1	Le mélange H_2O -2,5 DMP	132
7.2.2	Le mélange D_2O -2,5 DMP	133
7.2.3	Préparation du substrat	136
7.3	Les premiers tests effectués	136
7.3.1	Configuration expérimentale	136
7.3.2	Résultats	137
7.4	Etude le long de la courbe de coexistence	139
7.4.1	Evolution du dispositif expérimental	139
7.4.2	Résultats	139
7.5	Analyse	142
7.5.1	Profil en marche	142
7.5.2	Profil triangulaire	147
7.6	Conclusion	150

8	Adsorption à l'interface solide-liquide : étude par diffusion de neutrons	153
8.1	Introduction	153
8.2	La diffusion de neutrons aux petits angles	153
8.2.1	Principe de la mesure	153
8.2.2	Intensité diffusée par un système dilué	154
8.2.3	Le traitement des données	155
8.3	Premiers tests effectués	155
8.4	Conclusion	159
	Conclusion	160
	Annexe	166
	Bibliographie	175

INTRODUCTION

Introduction

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société et motive, à côté d'études sur la réduction des facteurs créateurs de pollution, le développement croissant de recherches pour l'amélioration des méthodes de dépollution. La nécessité de comprendre les mécanismes intervenant dans ces processus conduit à aborder ces recherches sous un angle fondamental dans une perspective de transfert de connaissances.

La réhabilitation d'un sol contaminé par un hydrocarbure liquide, réhabilitation à laquelle nous nous sommes particulièrement intéressé, passe par l'emploi de techniques dont le principe est basé sur une modification des propriétés d'adhésion de l'hydrocarbure sur les éléments de sols. La perte d'adhésion est généralement provoquée par l'action de produits tensioactifs. La procédure est complétée par un lessivage des polluants par injection de vapeur d'eau. Un système réel de sol pollué est évidemment très complexe du fait de la diversité de la nature des sols et des hydrocarbures, de la présence d'agents biologiques et minéraux. Cependant, le phénomène physique intervenant dans le processus de dépollution est très comparable à un phénomène fondamental, identifié il y a une vingtaine d'année pour des mélanges binaires de deux liquides au contact d'une surface, sous le nom de transition de mouillage. Une transition de mouillage décrit la perte d'adhésion de l'une des deux phases liquides sur le substrat induite par une variation de température, se produisant à proximité de la température critique du mélange binaire. Cette transition s'inscrit elle même dans un contexte d'étude plus général regroupant les phénomènes d'adsorption et de mouillage, les phénomènes critiques et la physique des transitions de phase. Ce thème de recherche a suscité un vif intérêt d'ordre fondamental depuis une vingtaine d'année. Les perspectives d'application ne sont d'ailleurs pas limitées aux problèmes environnementaux qui nous intéressent. Les phénomènes de mouillage et d'adsorption se retrouvent dans des domaines très variés tels que la récupération du pétrole, l'étalement de peinture ou d'une encre sur un substrat solide, l'adhésion des pneus sur un sol mouillé, l'étalement de produits phytosanitaires sur les différentes parties d'une plante et bien d'autres encore.

Si de nombreuses descriptions théoriques de ces phénomènes ont pu être validées avec succès par l'expérience, certaines de ces prédictions, comme celles portant sur le profil d'adsorption critique n'ont pu être confirmées précisément par les tentatives expérimentales effectuées jusqu'à présent. Or ce profil gouverne les propriétés de surface (adsorption, tension superficielle et

mouillage) près d'un point critique et représente donc le comportement limite des propriétés de surfaces de deux phases en équilibre de saturation contre un mur, solide ou vapeur : ces propriétés sont celles qui interviennent dans les phénomènes énumérés plus haut. Connaître ce profil revêt donc une importance certaine, ce qui conduit à développer et raffiner l'étude physique de ces phénomènes par des techniques présentant une meilleure résolution que les méthodes optiques habituellement utilisées. Les techniques neutroniques font partie de ces moyens potentiellement plus puissants.

Ce travail porte donc, en grande partie, sur l'étude du phénomène d'adsorption critique par une technique de réflectivité de neutrons. Cette démarche, motivée dans un premier temps par un intérêt fondamental, présente également l'intérêt expérimental de tester l'application de techniques neutroniques à des systèmes modèles se rapprochant d'un schéma eau/polluant/sol.

Le premier chapitre de ce document fournit les descriptions théoriques des systèmes modèles utilisés dans ce travail, les mélanges binaires partiellement miscibles et présente de façon générale, les phénomènes d'adsorption et de mouillage. Le second chapitre présente le phénomène d'adsorption critique, les prédictions théoriques et les résultats des expériences déjà menées sur ce sujet. Les chapitres 3 et 4 décrivent respectivement la technique de réflectivité de neutrons et les mesures complémentaires nécessaires à la caractérisation des mélanges binaires critiques. Le chapitre 5 présente les résultats nouveaux obtenus sur l'adsorption critique et le chapitre 6, les mesures effectuées lorsqu'on s'écarte de la concentration critique. Les chapitres 7 et 8 présentent l'application de technique neutronique, la réflectivité et la diffusion de neutrons aux petits angles, sur un système modèle de type eau/polluant/sol. En annexe, on trouve une publication concernant une problématique proche de ce travail relative à la coadsorption d'hydrocarbures et de métaux à l'interface liquide-vapeur.

CHAPITRE I

Chapitre 1

Des sols pollués aux phénomènes critiques...

1.1 Introduction

Une situation de sol pollué par un hydrocarbure peut être schématisée de façon simple en considérant deux phases liquides, une phase composée d'eau (élément inévitablement présent dans les milieux naturels) et une phase hydrocarbure, au contact d'une paroi solide, le substrat, caractérisant le sol. Une telle représentation (figure 1.1) permet d'introduire la notion d'interface : une interface liquide-liquide, eau-hydrocarbure et deux interfaces liquide-solide, eau-substrat et hydrocarbure-substrat. Ces interfaces sont définies par une tension superficielle σ , appelée tension de surface dans le cas d'une interface liquide-solide (σ_{Sl_A} et σ_{Sl_B}) et tension interfaciale pour l'interface liquide-liquide ($\sigma_{l_A l_B}$). Ces grandeurs sont reliées entre elles via la relation de Young :

$$\sigma_{Sl_A} = \sigma_{Sl_B} + \sigma_{l_A l_B} \cos \theta \quad (1.1)$$

$$\text{si } \frac{|\sigma_{Sl_A} - \sigma_{Sl_B}|}{\sigma_{l_A l_B}} \leq 1 \quad (1.2)$$

Cette relation traduit simplement l'équilibre mécanique des forces exercées par les trois interfaces sur la ligne triple de contact entre les trois phases du système. La relation de Young permet de définir des états de mouillage selon la valeur de l'inégalité 1.2. Une valeur non nulle de l'angle de contact définit un état de mouillage partiel (figure 1.1(a)) pour lequel les deux phases liquides sont en contact avec le substrat. Le cas inverse, correspond à un état de mouillage complet (figure 1.1(b)) pour lequel une des phases liquides (par exemple l'eau) forme un film macroscopique sur le substrat, empêchant ainsi la phase organique d'être en contact avec le solide. Pour passer d'un état de mouillage partiel à un état de mouillage parfait, il faut modifier les tensions superficielles (équation 1.1). Dans la pratique, les techniques de dépollution reposent sur ce principe en utilisant des tensioactifs pour abaisser les tensions superficielles (les polluants

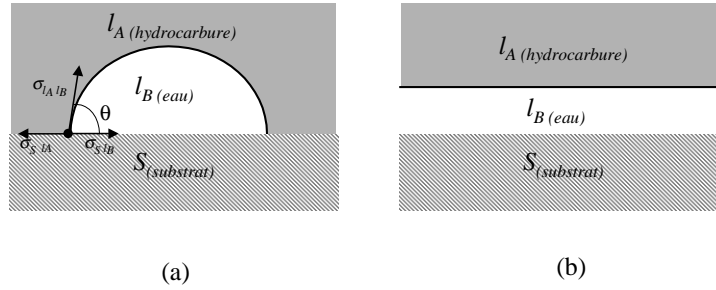


FIG. 1.1 – *Mouillage partiel (a), mouillage complet (b).*

sont évacués mécaniquement par injection de vapeur d'eau.)

D'un point de vue fondamental, le passage d'une situation de mouillage partiel à une situation de mouillage complet a été identifié en 1977 par J. W. Cahn [1] dans le cas particulier de mélanges binaires liquides partiellement miscibles. L'aspect le plus remarquable de cette étude est que ce changement d'état de mouillage, qualifié de transition de mouillage, prend effet sous la seule influence d'un changement de température. Cette particularité présente donc un intérêt évident en terme d'améliorations des techniques de dépollution, dont le point faible est l'emploi de tensioactifs. Ainsi, sur la base de la description de Cahn, les mélanges binaires liquides partiellement miscibles constituent de bons candidats en tant que "systèmes modèles" pour développer un travail expérimental dans cette thématique.

Un grand nombre de mélanges binaires partiellement miscibles présentent l'avantage de pouvoir être étudiés dans des conditions de température et de pression facilement accessibles à l'expérimentateur. La présence d'un point critique inclut ces mélanges dans un ensemble plus vaste de systèmes gouvernés par des propriétés identiques, les phénomènes critiques. L'étude de ces phénomènes a suscité un vif intérêt depuis une quarantaine d'année, ce qui permet de disposer de descriptions théoriques abouties pouvant servir de référence lors d'une approche expérimentale.

Nous commencerons par détailler les propriétés volumiques des mélanges binaires par une approche thermodynamique puis selon la théorie des phénomènes critiques. La transition de mouillage constitue une caractéristique particulière des phénomènes créés par la présence d'une interface à proximité d'un mélange binaire. A partir de la présentation de Cahn de l'ensemble de ces phénomènes, nous présenterons la démarche que nous avons adoptée pour les aborder.

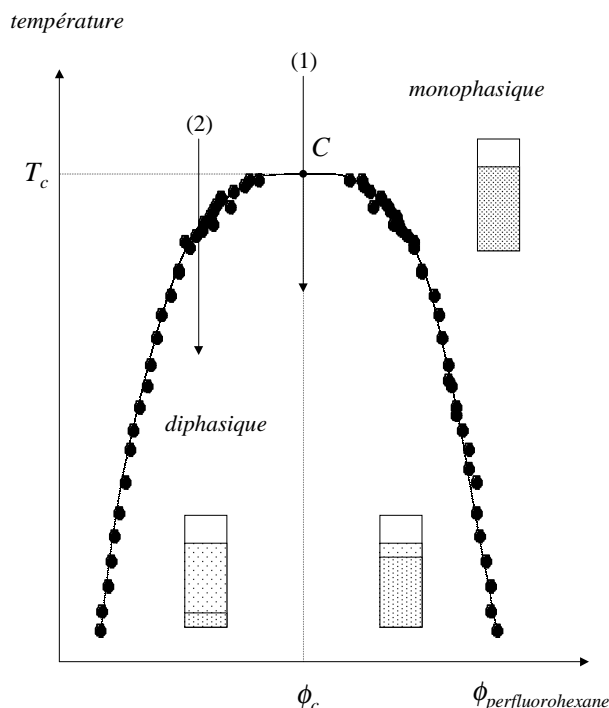


FIG. 1.2 – Diagramme de phase d'un mélange binaire partiellement miscible composé de perfluorohexane et d'hexane.

1.2 Les mélanges binaires partiellement miscibles

1.2.1 Qu'est ce qu'un mélange binaire partiellement miscible ?

Un mélange binaire partiellement miscible est un mélange de deux liquides dont la solubilité réciproque va dépendre des paramètres thermodynamiques tels que la pression ou la température. La figure 1.2 présente le diagramme de phase d'un des mélanges étudiés au cours de cette thèse, le mélange perfluorohexane-hexane, où la température est reportée en fonction de la fraction volumique en perfluorohexane ϕ (ce diagramme de phase a été déterminé selon une méthode optique décrite dans le chapitre 4). On distingue le domaine monophasique au sein duquel les deux liquides sont parfaitement miscibles, du domaine diphasique où le mélange se sépare en deux phases de concentration $f(T)$, ne dépendant que de la température. La ligne de séparation des deux domaines est la courbe de coexistence. La différence entre les phases s'annule continûment au point critique. Si on traverse la courbe de coexistence au point critique en variant la température (chemin (1) figure 1.2), la concentration des phases variera continûment (mais rapidement) : c'est une transition de phase du second ordre. Ailleurs (chemin (2) figure 1.2), il y aura apparition d'une phase de concentration différente : c'est une transition de phase du

premier ordre.

Généralement, les fluides binaires présentent des points critique dits supérieurs comme c'est le cas de la figure 1.2. Dans les basses températures (pour $T < T_c$), les interactions entre molécules similaires prédominent, et le système se sépare en deux phases distinctes. Dans les hautes températures ($T > T_c$), l'agitation thermique l'emporte sur les affinités entre molécules du même type et provoque la réunion en une seule phase de molécules différentes.

Cependant, quelques mélanges binaires ont un comportement inverse, c'est à dire qu'ils présentent une phase homogène aux basses températures, ces solutions possèdent une température critique inférieure au dessus de laquelle la séparation de phase se produit. On trouve ce cas de figure dans plusieurs mélanges tels que les solutions aqueuses de surfactants et les mélanges eau-polymères solubles (par exemple le mélange eau-poly(N-isopropylacrylamide)). Il existe plusieurs descriptions théoriques des points critiques inférieurs qui sont en général basées sur la présence de liaisons hydrogènes entre les molécules d'espèces différentes [2].

Il existe enfin des systèmes où l'on observe à la fois un point critique supérieur et un point critique inférieur. Le système eau-2,5 diméthylpyridine étudié au cours de cette thèse en fait partie.

1.2.2 Paramètre d'ordre

On appelle paramètre d'ordre, une variable nulle dans le domaine monophasique et non nulle dans le domaine diphasique. Dans le cas d'un mélange binaire, le paramètre d'ordre peut être $\varphi = \phi - \phi_c$ où ϕ_c est la fraction volumique critique. On peut également définir le champ conjugué du paramètre d'ordre, qui gouverne ses variations, comme la différence des potentiels chimiques : $h = \Delta\mu = \mu - \mu_c$. La dissymétrie de la courbe de coexistence de certains mélanges binaires rend délicat le choix de φ . Cette dissymétrie est reliée à la différence de tailles des molécules constituant le mélange et au caractère plus ou moins dissymétriques de celles-ci [3]. Ainsi, ce paramètre n'est plus en mesure de rendre parfaitement compte du comportement du système sur tout le diagramme de phase. Néanmoins, et comme nous allons le voir, les modèles sont établis à l'approche du point critique, dans la région dite asymptotique, où cette dissymétrie disparaît.

1.2.3 Analogie avec d'autres systèmes, universalité

La présence d'un point critique, comme c'est le cas dans un mélange binaire, implique dans son voisinage des comportements singuliers, les phénomènes critiques. Ces phénomènes ont la particularité de présenter des comportements analogues sur des systèmes à priori très différents[4]. Le diagramme de phase d'un mélange binaire partiellement miscible est très semblable à celui d'un liquide pur en équilibre avec sa vapeur (figure 1.3(a)) ou à celui d'un système magnétique (figure 1.3(a)) pour lequel l'aimantation disparaît pour une température supérieure

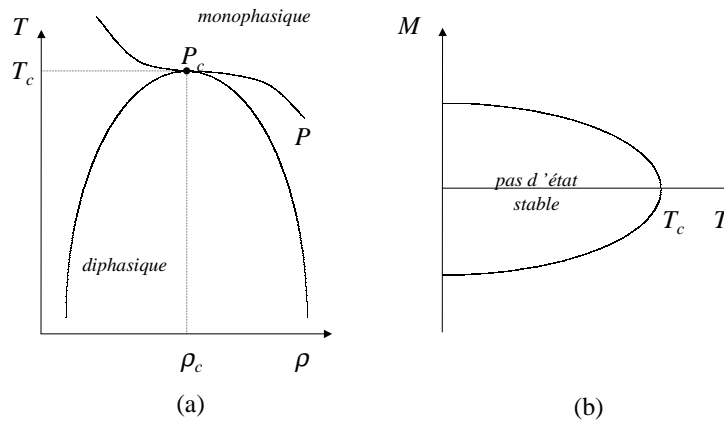


FIG. 1.3 – (a) Diagramme de phase d'un corps pur en représentation de Clapeyron (T, ρ) . (b) Courbe d'aimantation spontanée d'un matériau ferromagnétique (comme le fer par exemple). La température critique est dans ce cas la température de Curie (d'après [4]).

à la "température de Curie".

Le paramètre d'ordre et son champ conjugué prennent un caractère universel puisque ces grandeurs définies dans le cas d'un mélange binaire auront un comportement tout à fait comparables à celles définies pour un fluide pur $(\rho - \rho_c)$ ou pour un système magnétique (la magnétisation M).

Ces analogies conduisent à la notion d'universalité qui permet de regrouper dans une même classe l'ensemble des systèmes présentant des comportements critiques identiques. Les critères d'appartenance à une telle classe sont la dimensionnalité du système d et le nombre de degrés de liberté du paramètre d'ordre. Les mélanges binaires liquides appartiennent ainsi à la classe dites d'Ising-3D, à laquelle sont également associés les systèmes magnétiques et les fluides purs.

Le modèle d'Ising consiste à répartir N spins en position up (\uparrow) ou down (\downarrow) sur les noeuds d'un réseau de dimension d ($d=2$ sur le schéma de la figure 1.4) où les interactions ont lieu entre plus proches voisins. Dans ce modèle les spins up et down peuvent être remplacés par les deux molécules d'un mélange binaire ou par une molécule et un "trou" dans le réseau, dans le cas d'un fluide pur.

Historiquement, c'est Van der Waals qui décrit le premier une théorie des phénomènes critiques dans le cas d'un fluide pur en 1873. La théorie de Van der Waals est construite selon une approximation, appelée approximation du champ moyen ou champ moléculaire. Dans cette approche, les interactions entre les molécules du fluide sont remplacées par une valeur moyenne de l'ensemble des interactions, ayant le même effet sur chaque molécule et ne s'étendant pas au delà des plus proches voisins. Par la suite, Weiss en 1907 entreprend une approche semblable sur le cas des systèmes magnétiques en utilisant la même approximation appliquée au modèle

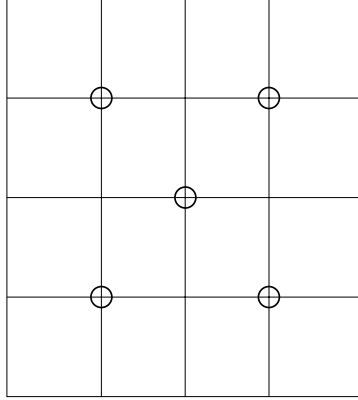


FIG. 1.4 – Réseau de spins dans la modèle d'Ising à deux dimensions (d'après [5]).

d'Ising. Ces descriptions ont ensuite été généralisées par Landau [6].

1.3 Description théorique des phénomènes critiques

1.3.1 Théorie de Landau

Bien qu'approximative par nature, la formulation de Landau de la théorie des phénomènes critiques est la base de leur description. Cette théorie de champ moyen qui ne tient compte que de la valeur moyenne du paramètre d'ordre postule que la partie singulière de l'énergie libre, qui décrit l'approche asymptotique du point critique, est une série de puissances du paramètre d'ordre φ [6, 7, 8] (figure 1.5) :

$$\tilde{F}(T, \varphi) = \tilde{F}_0(T, 0) + \frac{a_2 t}{2} \varphi^2 + \frac{A_4}{4} \varphi^4 \quad (1.3)$$

où F_0 est la partie régulière de la densité d'énergie. $t = (T - T_c)/T_c$ est la température réduite, avec T_c la température critique et $A_4 > 0$ pour garantir un minimum et donc la stabilité thermodynamique. L'équilibre est donné par le minimum de \tilde{F} , c'est à dire par la condition pour laquelle le champ conjugué au paramètre d'ordre $h = (\partial \tilde{F} / \partial \varphi)_T$ est nul :

$$\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \varphi} \right)_T = a_2 t \varphi + A_4 \varphi^3 = 0$$

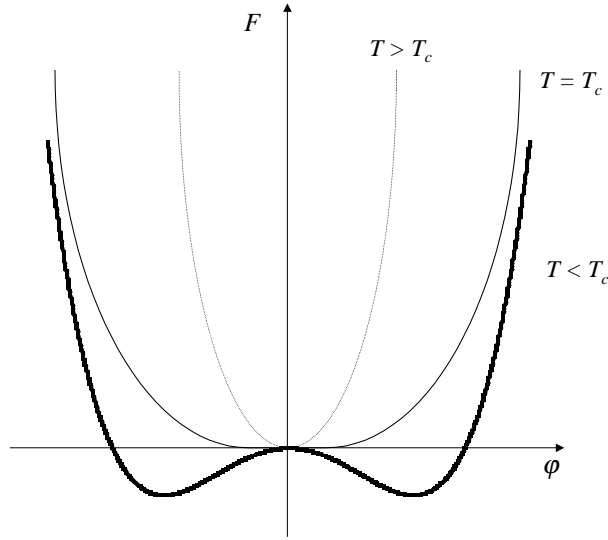


FIG. 1.5 – *Energie libre décrite selon Landau : $F = ax^2 + bx^4$, correspondant à l'équation 1.3. Le changement de signe de a provoque la transition en créant deux minimums, c'est à dire, deux phases en coexistence.*

Le paramètre d'ordre s'exprime en fonction de la température réduite comme :

$$\varphi(t) = \begin{cases} 0 & \text{pour } t > 0 \\ \pm(-a_2 t / A_4)^{0.5} & \text{pour } t < 0 \end{cases}$$

La stabilité des positions d'équilibre est déterminée par la dérivée seconde de l'énergie libre :

$$\left(\frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial \varphi^2} \right)_T = a_2 t + 3A_4 \varphi^2 = 0$$

et permet d'exprimer la susceptibilité :

$$\chi_T = \left(\frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial \varphi^2} \right)_T^{-1} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial h} \right)_T = \begin{cases} -a_2 t^{-1} & \text{pour } t > 0 \\ (a_2 t + 3A_4 \varphi^2)^{-1} = \frac{1}{2}(-a_2 t)^{-1} & \text{pour } t < 0 \end{cases}$$

1.3.2 La longueur de corrélation

Avec la proximité de la transition s'annoncent les deux phases de composition très voisines et de stabilité comparable entre lesquelles le système fluctue localement. La densité du système en un point est différente de la densité en un point voisin et change d'un instant à l'autre. Ces

domaines de densité différente s'étendent spatialement sur une certaine échelle, appelée longueur de corrélation ξ , qui devient infinie au point critique. Ce phénomène est responsable dans les liquide de ce que l'on appelle l'opalescence critique. Pour tenir compte de ces fluctuations dans la théorie de Landau, on introduit dans \tilde{F} une correction proportionnelle au carré du gradient du paramètre d'ordre. L'équation 1.3 devient :

$$\tilde{F}(T, \varphi) = \tilde{F}_0(T, 0) + \frac{a_2 t}{2} \varphi^2 + \frac{A_4}{4} \varphi^4 + \frac{g}{2} (\nabla \varphi^2) \quad (1.4)$$

La longueur de corrélation est :

$$\xi(t) = \begin{cases} \sqrt{(g/a_2 t)} = \xi_0 t^{-0.5} & \text{pour } t > 0 \\ \sqrt{(-g/2a_2 t)} = \xi_0 (-t/2)^{-0.5} & \text{pour } t < 0 \end{cases}$$

où ξ_0 est l'amplitude de la longueur de corrélation. Cette formulation permet de constater que la longueur de corrélation est aussi une grandeur qui diverge au point critique. L'approche du point critique correspond donc à l'apparition dans le système d'une nouvelle longueur caractéristique, beaucoup plus grande que la distance moyenne entre particules.

1.3.3 Exposants critiques

La théorie classique exposée précédemment prédit la dépendance du paramètre d'ordre avec la température réduite, au voisinage du point critique, par une loi de puissance :

$$\varphi \sim |t|^{\frac{1}{2}} = |t|^{\beta}, \quad t < 0$$

où β est un exposant critique. Les autres grandeurs caractérisant le système peuvent alors être définies de la même façon :

La longueur de corrélation varie comme :

$$\xi \sim |t|^{-\frac{1}{2}} = |t|^{-\nu}, \quad t > 0$$

La susceptibilité comme :

$$\chi_T \sim |t|^{-1} = |t|^{-\gamma}, \quad t > 0$$

Les définitions de la chaleur spécifique C_V , du paramètre d'ordre en fonction de son champs conjugué h , et de la fonction de corrélation Γ , permettent l'introduction d'autres exposants critiques :

- $C_V \sim |t|^{-\alpha}$
- $|\varphi| \sim h^{\frac{1}{3}} = |h|^{1/\delta}, \quad t = 0$
- $\Gamma(r) \sim \left(\frac{\xi_0}{r}\right)^{d-2+\eta}, \quad t = 0, \text{ et } r \gg \xi_0$

paramètre	exposant	champ moyen	renormalisation
paramètre d'ordre φ	β	1/2	0.325
longueur de corrélation ξ	ν	1/2	0.63
susceptibilité χ_T	γ	1	1.241
chaleur spécifique C_V	α	0	0.11
compressibilité	δ	3	4.8
fonction de corrélation Γ	η	0	0.031

TAB. 1.1 – *Exposants critiques de la classe d'universalité d'Ising-3D calculés par l'approximation du champ moyen et par la méthode numérique du groupe de renormalisation (d'après [8]).*

où ξ_0 est l'amplitude de corrélation et $\eta = 0$ dans la théorie de Landau.

Les déterminations expérimentales des exposants critiques ont permis de montrer que les valeurs trouvées ne correspondaient pas à celles déterminées par la théorie de Landau (table 1.1). La théorie de Landau néglige les fluctuations. Or, on montre que ces fluctuations sont importantes pour un système de dimensionnalité $d=3$ en présence d'interactions à courte portée. Cette "incohérence" peut être généralisée selon le critère de Ginzburg, qui évalue l'influence des fluctuations en fonction de la dimensionnalité du système et permet ainsi de démontrer que l'approximation de Landau devient exacte pour un système de dimensionnalité infinie (les exposants champ moyen sont corrects pour $d>4$), ou dans le cas d'interactions à très longue portée. Ces considérations ont conduit les théoriciens à reconsidérer la description de ces phénomènes. Cette démarche a été entreprise en se basant sur la théorie du groupe de renormalisation.

1.3.4 Théorie du groupe de renormalisation

La modélisation des phénomènes critiques par la méthode du groupe de renormalisation est basé sur le principe de l'homogénéité de la partie singulière des fonctions thermodynamiques, en particulier l'énergie libre [9]. La construction de la partie singulière des fonctions thermodynamiques sous la forme de fonctions homogènes généralisées est réalisée en conciliant leurs comportements limites loin et proche du point critique, ce qui permet de prendre en compte l'existence de fluctuations à grande échelle, omises dans la théorie de Landau. Cette démarche permet de réécrire l'énergie libre selon :

$$\tilde{F}(\varphi, T) - \tilde{F}(0, T) = |t|^{1-\alpha} \times g\left(\frac{\varphi}{|t|^\beta}\right) = |t|^{1-\alpha} \times f\left(\frac{h}{|t|^\Delta}\right) \quad (1.5)$$

avec $\Delta = \gamma + \beta$. Cette formulation permet d'établir des relations universelles dénommées lois d'échelle entre les exposants critiques relatifs aux variables thermodynamiques. Ces relations

sont au nombre de quatre :

$$\begin{cases} \gamma + \alpha + 2\beta = 2 \\ 1 - \alpha = \beta(\delta + 1) \\ \gamma = (2 - \eta)\nu \\ d\nu = 2 - \alpha \end{cases}$$

De même, on peut établir des relations entre les amplitudes correspondant aux exposants critiques telles que :

$$BC^+D^{\delta-1} = R_x$$

$$\frac{A^+C^+}{B^2} = R_c$$

où B , A^+ , C^+ et D sont respectivement les amplitudes de la courbe de coexistence, de la chaleur spécifique, de la susceptibilité et du paramètre d'ordre en fonction de son champ conjugué. Les grandeurs R_x et R_c sont des constantes universelles.

La détermination des exposants critiques à partir de la méthode des solutions numériques du groupe de renormalisation (table 1.1) permet de retrouver les valeurs déterminées expérimentalement et de valider la notion d'universalité pour des systèmes appartenant à une même classe. De plus, cette cohérence entre théorie et expérience a motivé le développement de cette approche pour la description de phénomènes plus complexes tels que celui des phénomènes critiques de surface qui conduit la description du profil d'adsorption critique.

1.4 Phénomènes liés à la présence d'une interface

Les mélanges binaires partiellement miscibles constituent des systèmes expérimentaux bien connus. La présence d'une interface, par les interactions caractéristiques qu'elle induit va modifier localement les propriétés des mélanges. Lorsqu'on s'intéresse à ces propriétés, il convient dans un premier temps de distinguer la notion d'adsorption, processus microscopique qui caractérise l'influence de la surface sur le mélange en phase homogène, de la notion de mouillage, processus macroscopique décrivant les phénomènes lorsque les deux phases liquides coexistent. Ainsi les transitions de phase, passage par exemple du monophasique au diphasique par variations de la température le long d'une isochore, sont modifiées par la surface. On parle alors de transitions de phases de surface, pour lesquelles un état de mouillage peut être considéré comme la phase terminale macroscopique (plusieurs dizaines d'épaisseurs moléculaires) d'un processus d'adsorption (microscopique). L'ensemble des propriétés de mouillage et d'adsorption ainsi que les transitions associées, ont été décrites d'un point de vue théorique par J. W. Cahn dans un article fondateur en 1977 [1]. Bien que certains fondements de cet article aient été remis en cause par la suite, par le biais de nombreux développements théoriques et expérimentaux, il constitue une approche particulièrement bien adaptée à la présentation des phénomènes qui

nous intéressent et des problématiques qu'ils engendrent.

1.4.1 La description de Cahn

Le passage d'un état de mouillage partiel à un état de mouillage complet constitue l'une des transition de phase de surface décrite précédemment appelée transition de mouillage. Cette transition de mouillage a été prédite par Cahn [1] et indépendamment par Ebner et Saam [10], dans le cadre des mélanges binaires, sur la base de la théorie des phénomènes critiques décrite précédemment.

Reprenons le cas de la figure 1.1 décrivant un état de mouillage entre deux phases liquides l_A et l_B et une phase solide, le substrat S . Le caractère partiel ou complet du mouillage est formulé, à partir de la relation d'Young (equation 1.3), selon une inégalité :

$$|\sigma_{Sl_A} - \sigma_{Sl_B}| \leq \sigma_{l_A l_B}$$

Cahn définit que la quantité $|\sigma_{Sl_B} - \sigma_{Sl_A}|$ tend vers zéro selon une loi d'échelle le long de la

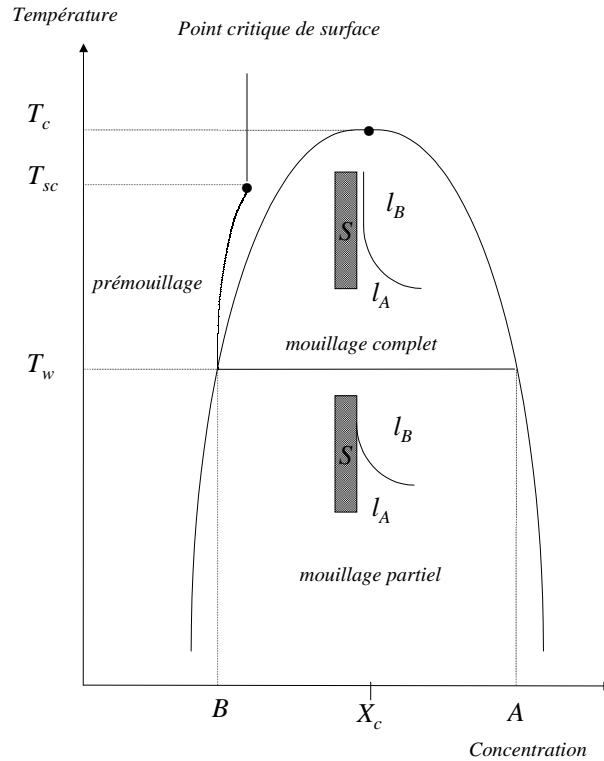


FIG. 1.6 – Diagramme de phase de Cahn (d'après [1]).

coexistence :

$$|\sigma_{Sl_A} - \sigma_{Sl_B}| \sim |t|^\beta \quad (1.6)$$

où t est la température réduite, $\beta = 0.325$ est l'exposant critique associé au paramètre d'ordre. Par ailleurs, Widom [11] avait défini auparavant :

$$\sigma_{l_A l_B} \sim |t|^\mu \quad (1.7)$$

où $\mu = 1.3$ l'exposant critique de la tension interfaciale.

L'exposant μ étant supérieur à l'exposant β , le membre de droite de l'inégalité tend plus vite vers zéro que le membre de gauche lorsque la température tend vers la température critique. Ainsi, lorsqu'on se rapproche de T_c , l'inégalité stricte se transforme en égalité pour une température T_w appelée température de mouillage (wetting), ce qui correspond à une transition de mouillage.

Cahn développe ensuite une théorie phénoménologique de la transition de mouillage à partir d'analyses graphiques ou "portraits de phase". Son analyse repose sur la description théorique des interfaces effectuée par Van der Waals [12], puis par Cahn et Hilliard [13]. Il détermine un diagramme de phase générique représenté sur la figure 1.6. Ce diagramme met en évidence l'état de mouillage complet à proximité du point critique et une transition de mouillage pour une température T_w . Selon Cahn, cette transition est du premier ordre car elle s'accompagne d'une discontinuité dans la dérivée de l'énergie libre de surface.

La ligne horizontale de transition de mouillage se prolonge dans le domaine monophasique par une ligne de prémouillage qui se termine par un point critique de surface. Le prémouillage constitue une transition de phase de surface qui caractérise le passage d'un régime de faible adsorption à un régime de forte adsorption. Si la phase riche en A mouille complètement le substrat, le saut d'adsorption caractéristique du prémouillage a lieu dans la partie gauche du diagramme de phase (figure 1.6), du côté des faibles concentrations en espèce mouillante. On peut noter que cette description est identique pour un système à un composant (un liquide pur en équilibre avec la vapeur) pour lequel le liquide A représente la phase liquide et le liquide B la phase vapeur.

1.4.2 Universalité du phénomène

L'argument de Cahn, qui repose sur une loi d'échelle, conduit à penser que les phénomènes de mouillage sont universels et donc gouvernés par la présence du point critique. Cet argument a été largement critiqué par la suite, d'une part par les théoriciens des phénomènes critiques, d'autre part selon le fait qu'une transition de mouillage n'est pas strictement dépendante d'un phénomène critique [14]. De plus, Cahn construit sa théorie en supposant que ces phénomènes sont uniquement gouvernés par des interactions à courte portée. Or, les systèmes réels sont,

sans aucune exception, le siège d'interactions à longue portée, dites de Van der Waals. Cette considération a donné lieu à une abondante littérature théorique sur le mouillage et les transitions de mouillage en fonction de la nature des interactions, à longue ou à courte portée (on peut se référer aux articles de revue [15, 16, 17]). Le résultat de ces travaux, basé sur des modèles statistiques, a permis d'étendre le modèle de Cahn et de mettre en évidence des cas de figure plus complexes en fonction des interactions fluide-fluide et substrat-fluide et de la nature des potentiels que l'on choisit pour les décrire [18, 19]. Ceci a permis de montrer la possibilité d'une transition de mouillage de second ordre, dite transition de mouillage critique [20, 21].

La prise en compte de l'influence des interactions à longue portée ne remet cependant pas en cause la possibilité d'une transition de mouillage du premier ordre et de la transition de prémouillage associée. Des transitions de mouillage du premier ordre ont été mises en évidence expérimentalement sur différents mélanges binaires. On peut citer sans être exhaustif : Cahn et Moldover [22] sur le mélange méthanol-cyclohexane au contact de la vapeur, Pohl et Goldburg [23] sur le mélange eau-2,6 diméthylpyridine sur un substrat solide, Schmidt et Moldover [24] sur un mélange de perfluorométhylcyclohexane et d'isopropanol au contact de la vapeur ou encore le mélange eau-2,5 diméthylpyridine sur un substrat solide [25].

La vérification expérimentale de l'existence de la transition de prémouillage a longtemps résisté aux tentatives à cause notamment de sa proximité avec la courbe de coexistence. Elle a été montrée pour la première fois par le biais de simulations numériques effectuée par Finn et Monson [26]. Son existence a ensuite été démontrée sur un système composé d'hélium en contact avec un substrat de césium par Rutledge et Taborék [27] et Nacher et al. [28]. Dans le cas des mélanges binaires, Bonn et al. [29] ont observé la transition de prémouillage sur le mélange méthanol-cyclohexane au contact de la vapeur par des mesures d'ellipsométrie. Plus récemment, cette transition a été mise en évidence sur le système eau-2,5 diméthylpyridine au contact de billes de silices par des mesures d'isothermes d'adsorption, par Hamraoui et al. [30].

Ces expériences ont permis de comprendre les aspects généraux de ces transitions. Cependant, un certain nombre d'interrogations demeurent, concernant notamment les mécanismes moléculaires qui gouvernent ces transitions et l'influence de la nature des molécules sur celles-ci. Ce type d'information peut s'avérer pourtant tout à fait intéressant dans une perspective de transfert de connaissances fondamentales vers des préoccupations plus pratiques telle que la pollution des sols. Les interrogations qui persistent dans la caractérisation de ces transitions proviennent du fait que les méthodes expérimentales employées (optiques ou thermodynamiques) ne disposent généralement pas d'une résolution suffisante pour permettre des interprétations à l'échelle moléculaire. Ce constat conduit donc les expérimentateurs à essayer de développer l'étude de ces transitions à l'aide de techniques disposant d'une telle résolution.

1.4.3 Démarche de l'étude

La réflectivité de neutrons est une technique expérimentale qui dispose d'une résolution nanométrique et s'avère donc être un outil intéressant pour aborder l'étude des phénomènes d'adsorption et de mouillage dans le contexte que nous venons de décrire. Cependant, au vu de la complexité des phénomènes étudiés et des contraintes expérimentales relatives à cette technique, ce type de démarche requiert une approche par étape consistant classiquement à partir d'une situation "simplifiée" expérimentalement, pour laquelle on dispose de suffisamment d'éléments pour la comprendre, et à évoluer ensuite vers des situations plus complexes. C'est dans ce contexte que s'inscrit l'étude de l'adsorption critique sur la surface libre de différents mélanges binaires effectuée dans cette thèse. L'étude de ce phénomène présente de plus un intérêt fondamental étant donné les interrogations qui demeurent actuellement dans la validation expérimentale des prédictions théoriques. Sur la base d'une telle étude, l'étape suivante consiste à appliquer la technique de réflectivité de neutrons à l'étude d'un mélange binaire au contact d'un substrat solide. Le système choisi est un mélange d'eau et de 2,5 diméthylpyridine qui constitue d'une part, un modèle acceptable d'un schéma eau/polluant/sol et pour lequel on dispose d'autre part de nombreuses données expérimentales.

CHAPITRE II

Chapitre 2

Description théorique de l'adsorption critique

2.1 Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les mélanges binaires partiellement miscibles présentant un point critique bénéficient de bases théoriques abouties permettant de décrire leurs propriétés en volume. Bien souvent, ces prédictions théoriques ont été validées par l'expérience. Ces résultats ont permis d'étendre la description des mélanges binaires critiques à des situations plus complexes, telle que l'influence d'une interface et le phénomène d'adsorption résultant, l'adsorption critique.

Nous présentons dans ce chapitre les bases théoriques permettant de décrire le profil d'adsorption critique. A partir d'une forme générale qui donne le comportement aux limites, nous verrons ensuite les solutions proposées pour décrire continûment le profil d'adsorption en fonction de la distance z à la surface. Nous discuterons ensuite de la notion d'universalité en nous intéressant aux valeurs des paramètres du profil, prévues d'un point de vue théorique ou issues d'études expérimentales. Enfin, nous détaillerons les expériences déjà réalisées sur l'étude du profil d'adsorption critique par réflectivité de neutrons pour essayer d'en dégager les principaux enseignements.

2.2 Forme générale du profil

La présence d'une interface crée une dissymétrie des forces subies par les molécules d'un mélange binaire. La modification des interactions fluide-fluide et substrat-fluide provoque l'adsorption d'une des espèces du mélange et la désorption de l'autre. En termes de minimisation d'énergie, l'espèce adsorbée est celle ayant la tension de surface la plus faible. La conséquence immédiate de ce phénomène est que la concentration du mélange (rapportée à l'espèce adsorbée)

sera plus grande à proximité de la surface qu'en volume, loin de la surface. On a donc un profil de concentration ou de densité.

Dans le cas général, ce phénomène est très faible sur l'ensemble du système et difficilement mesurable. Cependant, si l'on se place à proximité du point critique de démixtion du mélange, l'influence de la paroi est considérablement augmentée. Le phénomène d'adsorption résultant, l'adsorption critique va s'étendre beaucoup plus loin de la surface du fait de la propagation des corrélations spatiales qui dominent à l'approche du point critique. La forme générale de ce profil a été prévue par Fisher et De Gennes [31] à partir de la théorie des lois d'échelles décrites dans la première partie. Sans rentrer dans le détail des calculs, nous allons maintenant décrire les étapes de la théorie qui ont permis à Fisher et De Gennes de proposer une forme générale du profil d'adsorption critique.

La théorie du groupe de renormalisation permet d'exprimer la partie singulière de la densité d'énergie libre \tilde{F} d'un système infini selon une fonction homogène telle que :

$$\tilde{F}(\varphi, T) - \tilde{F}(0, T) = |t|^{2-\alpha} \times f\left(\frac{h}{|t|^\Delta}\right) \quad (2.1)$$

La modélisation des phénomènes critiques de surface conduit à considérer que la surface crée une contribution \tilde{F}_s à la partie singulière de l'énergie libre. En supposant que la géométrie de base est constituée d'un fluide compris entre deux parois identiques séparées par une distance D , la théorie des lois d'échelles permet d'exprimer la densité d'énergie libre selon :

$$\tilde{F}_s = |t|^{2-\alpha} \times f_s\left(\frac{h}{|t|^\Delta}, \frac{h_1}{|t|^{\Delta_1}}, \frac{D}{\xi}\right) \quad (2.2)$$

Cette expression permet d'introduire un champ local de surface h_1 représentant l'effet du mur comme une modification du potentiel chimique au contact des surfaces :

$$h_1 = \frac{(\mu_A - \mu_B)_s - (\mu_A - \mu_B)}{k_B T} \quad (2.3)$$

et un exposant critique nouveau Δ_1 , caractéristique de la surface, défini par la dérivée seconde de \tilde{F}_s par rapport au champ de surface ($\Delta_1 \approx 0.5$). Pour rechercher le profil de concentration impliqué par la présence d'un mur unique, l'énergie libre est écrite à partir de sa densité (équation 2.2) comme :

$$F_s = A D t^{2-\alpha} W\left(\frac{h_1}{t^{\Delta_1}}, \frac{D}{\xi}\right) \quad (2.4)$$

où A désigne l'aire des parois. Le champ h conjugué au paramètre d'ordre du volume est nul car le modèle est construit pour l'approche du point critique le long de l'isochore critique. L'équation 2.4 est établit pour un h_1 petit mais doit rester correcte pour de fortes adsorptions, lorsque la

fraction volumique de l'espèce adsorbée sur la surface est de l'ordre de 1.

En dérivant l'équation 2.4 par rapport à h_1 et en prenant comme la limite $D \rightarrow \infty$ (ce qui revient à considérer une paroi unique), on détermine la loi d'évolution du profil pour le paramètre d'ordre défini localement $m_1 = \phi_s^a - \phi_c^a$ où ϕ_s^a est la fraction volumique sur le mur de l'espèce adsorbée et ϕ_c^a celle, critique, dans le volume :

$$m_1 = t^{\beta_1} X_s \left(\frac{h_1}{t^{\Delta_1}} \right) \quad (2.5)$$

où β_1 , est un exposant de surface, qui peut être exprimé selon l'hypothèse d'homogénéité en fonction des exposants du "volume" comme : $\beta_1 = 2 - \alpha - \nu - \Delta_1 \approx 0.8$.

Cette équation peut être généralisée pour toute distance z de la surface par :

$$m_z = \phi^a(z) - \phi_c^a = t^\beta Y \left(\frac{z}{\xi}, \frac{h_1}{t^{\Delta_1}} \right) \quad (2.6)$$

Lorsque $z \rightarrow \infty$, le paramètre d'ordre tend vers celui du volume : $m(z) \rightarrow \phi^a \sim t^\beta$, qui ne dépend plus de z . Pour $t \rightarrow 0$, le profil tend vers forme une limite :

$$m_c(z) \sim z^{-\beta/\nu} \times Z \left(z h_1^{\nu/\Delta_1} \right) \quad (2.7)$$

qui est universelle avec $\beta/\nu \simeq 0.52$ pour les mélanges binaires.

A partir de l'équation 2.7, le comportement asymptotique du profil en fonction de la distance z de la surface peut être établi.

Au voisinage de la surface, le profil peut être exprimé en fonction de $x = z/\xi$ selon :

$$m(z) \sim x^{-\beta/\nu} \text{ pour } x \rightarrow 0 \quad (2.8)$$

Si le régime de l'adsorption correspond au régime d'adsorption saturé, on admet sur la surface l'existence d'une couche homogène monomoléculaire d'épaisseur a_0 . Cette épaisseur a_0 , qui est de l'ordre de la taille des molécules, est déterminée par les propriétés de la surface : $a_0 \simeq h_1^{-\beta/\Delta_1}$.

Loin de la surface, on néglige les interactions entre le volume et la surface (les interactions longue portée type Van der Waals), le profil est uniquement gouverné par la longueur de corrélation et est donné par la théorie de Landau :

$$m(z) \sim e^{-x} \text{ pour } x \rightarrow \infty \quad (2.9)$$

L'hypothèse de la décroissance exponentielle provient de l'idée que ce sont les forces à courte portée qui dominent. La présence de forces à longue portée induit une queue de profil en loi de puissance z^{-3} dominant l'exponentielle aux longues distances. Cependant, il est montré [32, 33, 34] que la contribution des forces de Van der Waals ne prends effet que pour des distances

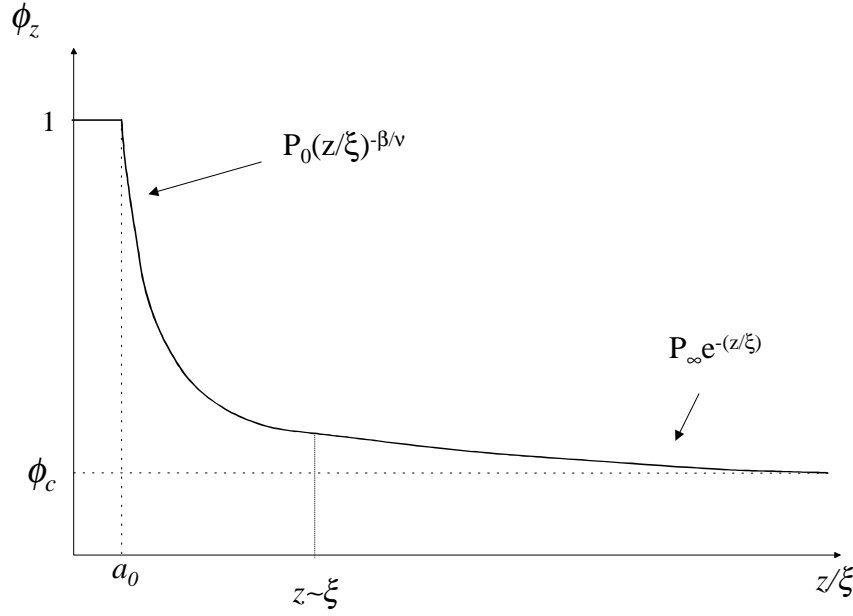


FIG. 2.1 – Forme générale du profil d'adsorption critique en fonction de la profondeur normalisée $z/\xi(t)$. La valeur théorique de la loi de puissance est $\beta/\nu = 0.52$ et le changement de régime a lieu pour $z = \xi$. Les échelles ne sont pas respectées.

très supérieures à la longueur de corrélation du système ξ et devient négligeable à l'approche du point critique.

Entre ces deux cas limites, une expression générale a pu être formulée selon :

$$m(z) \simeq A t^\beta P(x) \quad (2.10)$$

A est l'amplitude de l'adsorption. La fonction $P(x)$ ainsi définie doit vérifier :

$$P(x) = \begin{cases} P_0 x^{-\beta/\nu} & \text{pour } x \rightarrow 0 \\ P_\infty e^{-x} & \text{pour } x \rightarrow \infty \end{cases} \quad (2.11)$$

P_0 et P_∞ représentent des amplitudes et leur rapport est une quantité universelle. Une représentation de la forme générale du profil est présentée sur la figure 2.1.

2.3 Les fonctions d'interpolation

Pour décrire complètement le profil de concentration sur l'ensemble des valeurs de z , la fonction $P(x)$ doit être définie plus précisément. Plusieurs solutions sont proposées, chacune réalisant les conditions imposées par l'équation 2.11. Nous présentons dans cette section ces différentes solutions.

2.3.1 La loi en puissance-exponentielle

Liu et Fisher [34] proposent la formule suivante :

$$P(x) = \left(\frac{1 + cx}{x} \right)^{\beta/\nu} \times e^{-x} \quad (2.12)$$

où le changement de régime entre la loi de puissance et l'exponentielle est gouvernée par la valeur du paramètre c . Cette valeur est supposée être de l'ordre de l'unité, ce qui produit le changement de régime pour $z = \xi$. On peut noter qu'une petite valeur de c va repousser le changement de régime aux grandes distances, et élargir l'extension de la loi de puissance. Le rapport universel des amplitudes défini précédemment vaut alors $P_\infty/P_0 = c^{\beta/\nu}$. Pour assurer un comportement monotone de $m(z)$ en fonction de T avec z fixé, c doit être inférieur à $\nu/\beta \sim 2$.

2.3.2 La loi Padé-exponentielle

$$P(x) = \left(\frac{1 + c(1 - e^{-x})}{1 - e^{-x}} \right)^{\beta/\nu} \times e^{-x} \quad (2.13)$$

Cette loi donne une forme plus générale à la décroissance exponentielle [35, 36] telle que :

$$m(z) = P_\infty e^{-x} + P'_\infty e^{-2x} + P''_\infty e^{-3x} + \dots \text{ pour } z \rightarrow \infty$$

Le profil décrit par cette loi est très proche de celui obtenu par la loi de puissance-exponentielle. Toutefois, ils diffèrent dans leur rapport P_∞/P_0 qui est ici égal à $(1 + c)^{\beta/\nu}$.

2.3.3 La loi sinus-hyperbolique

$$P(x) = \left(\frac{\beta}{\nu} \sinh \left(\frac{\nu}{\beta} x \right) \right)^{-\beta/\nu} \quad (2.14)$$

Cette expression, originalement proposée par Peliti et Leiber [33], peut être obtenue par un calcul de champ moyen dans un système binaire, complété par des considérations de lois d'échelles. Ce profil implique : $P_\infty/P_0 = (2\nu/\beta)^{\beta/\nu} \simeq 2.01$.

2.3.4 Les modèles P_1 et P_3

Plus récemment, Carpenter et al. [37, 38] proposent d'utiliser les développements asymptotiques plus généraux tels que, à proximité de la surface :

$$P(x) = P_0 x^{-\beta/\nu} + P_1 x^{(1-\beta)/\nu} + P_2 x^{(2-\beta)/\nu} + \dots \quad (2.15)$$

et loin de la surface :

$$P(x) = P(\infty) + P_\infty e^{-x} + P_1 e^{-2x} + P_3 e^{-3x} + \dots \quad (2.16)$$

Les développements peuvent être reliés par des conditions de continuité de $P(x)$ et de la dérivée première de $P(x)$ par rapport à x autour d'une valeur x_0 . Le nombre de paramètres ajustables est diminué en tenant compte des conditions de continuité du profil en $t = 0$, c'est à dire, entre la région monophasique et la région diphasique. En dénommant par (+), le domaine monophasique et par (−) le domaine diphasique, on peut introduire des rapports d'amplitudes universels tels que :

$$P_{0+}/P_{0-} = \xi_{0+}/\xi_{0-} \simeq 1.96$$

Deux modèles sont proposés, le modèle P_1 qui inclut les termes $x^{(1-\beta)/\nu}$ et e^{-2x} , et le modèle P_3 qui comprends les termes suivants, $x^{(2-\beta)/\nu}$ et e^{-3x} .

2.4 Le régime de l'adsorption critique

La forme générale du profil présentée précédemment ainsi que les fonctions qui en découlent sont toutes fondées sur l'hypothèse du régime de forte adsorption. Ce cas de figure qui induit une saturation de la surface par le composant adsorbé sur une distance a_0 , est caractérisé par la condition $h_1 t^{-\Delta_1} \rightarrow \infty$. Récemment, des approches théoriques se sont développées [39, 40, 41], visant à généraliser la description du profil d'adsorption critique quelle que soit la valeur du champ de surface h_1 , et donc à considérer le cas de l'adsorption faible caractérisée par $h_1 t^{-\Delta_1} \rightarrow 0$. Le résultat de ces considérations conduit à l'apparition d'une nouvelle longueur $l_h = |\tilde{A}|^{-\nu/\Delta_1}$, où \tilde{A} est une amplitude non-universelle. L'introduction de cette longueur permet de définir un domaine proche de la surface pour lequel le profil de concentration présente une variation non-monotone en loi de puissance telle que :

$$m(z) \sim \begin{cases} z^\kappa & \text{pour } z < l_h \\ z^{-\beta/\nu} & \text{pour } z > l_h \end{cases}$$

L'exposant κ est défini selon la théorie des lois d'échelle par $\kappa = (\Delta_1 - \beta)/\nu = 0.21$. On peut remarquer que pour $z > l_h$, on retrouve le comportement général prévu par Fisher et De Gennes.

La validation expérimentale de cette description théorique est encore actuellement un champ de recherche ouvert [42, 43]. Cependant, ces considérations sur le régime de l'adsorption doivent être prises en compte lorsqu'on étudie le phénomène d'adsorption critique, particulièrement si on s'intéresse à la notion d'universalité du profil d'adsorption critique.

2.5 Universalité du profil

Comme nous venons de le voir, plusieurs choix s'offrent à nous pour décrire le profil d'adsorption critique. L'existence de plusieurs solutions possibles pour la fonction $P(x)$ peut remettre en cause la notion d'universalité du phénomène d'adsorption critique. En réalité, on constate qu'il est difficile en pratique de prouver qu'une seule de ces formes soit universelle. En les comparant les unes aux autres, on peut remarquer qu'elles ne sont pas véritablement différentes car elles vérifient toutes les conditions imposées par la formulation générale de Fisher et De Gennes (équation 2.11). L'universalité du profil va donc apparaître au niveau des valeurs des paramètres que l'on va extraire à partir de l'analyse des données expérimentales. Ces paramètres universels, indépendants du mélange binaire que l'on étudie, sont l'exposant de la loi de puissance β/ν et les amplitudes P_0 et P_∞ . Des calculs numériques, basés selon divers théories ont permis de prévoir des valeurs théoriques de ces paramètres. D'autre part, on peut trouver des déterminations expérimentales de ces paramètres issues de nombreuses études antérieures du phénomène d'adsorption critique. Nous allons, dans cette section, essayer de faire le point sur ces résultats, ce qui nous servira par la suite de base de comparaison pour l'interprétation de nos résultats.

2.5.1 Les paramètres du profil

L'exposant β/ν

A ce jour, la valeur théorique prévue pour l'exposant de la loi de puissance $\beta/\nu \sim 0.52$ n'est pas remise en cause. Les valeurs β et ν ont fait l'objet de nombreuses vérifications théoriques et expérimentales qui ont permis de valider l'universalité des ces exposants et leurs valeurs respectivement égale à 0.325 et 0.63. Dans le cadre des études antérieures de l'adsorption critique, l'expérience de fluorescence sur le mélange nitrobenzène-n-hexane de Beysens et Leibler [44], réanalysée par Zalczer [45], fournit un intervalle pour l'exposant : $0.3 < \beta/\nu < 0.6$, sans pour autant pouvoir apporter la preuve de l'existence de la loi de puissance du fait que les données puissent être également ajustées par un profil purement exponentiel. Plus récemment, des expériences de réflectivité de neutrons [46, 47], ont fourni la preuve de l'existence de la partie algébrique du profil de concentration et donnent respectivement des valeurs de l'exposant égales à 0.5 et 0.53.

Les amplitudes P_0 et P_∞

La connaissance des amplitudes P_0 et P_∞ et de leur rapport universel, pose plus de difficultés. On dispose principalement de deux approches théoriques : des calculs issus de la théorie du groupe de renormalisation [48] et des simulations de Monte-carlo [49, 50]. Les résultats de ces calculs ont été publiés plus tard par Smith et al. [51]. Les simulations de Monte-Carlo fournissent

les valeurs suivantes :

$$\begin{cases} P_0 = 0.866 \\ P_\infty = 1.5 \\ P_0/P_\infty = 0.577 \end{cases}$$

La valeur du paramètre c , qui apparaît notamment dans la loi en puissance-exponentielle peut être déduite de ces résultats :

$$c = (P_\infty/P_0)^{\nu/\beta} \sim 2.8$$

On peut noter que ces données peuvent être bien ajustées par le profil en loi de puissance-exponentielle, avec cependant une valeur légèrement différente pour le paramètre c : $c = 2.27$ (correspondant un rapport d'amplitude $P_0/P_\infty = 0.65$).

Les calculs menés selon la théorie du groupe de renormalisation fournissent les valeurs suivantes :

$$\begin{cases} P_0 = 0.717 \\ P_\infty = 1.621 \\ P_0/P_\infty = 0.442 \\ c = 4.8 \end{cases}$$

Les données obtenues sont difficiles à analyser étant donné que les points disponibles sont concentrés dans une gamme de distance z à la surface où la partie exponentielle domine le profil de concentration. Les ajustements de ces données par le profil en puissance-exponentielle fournissent en conséquence de cela une valeur beaucoup plus grande de $c = 11$.

On trouve une dernière approche théorique effectuée par Flöter et Dietrich [52]. Ils effectuent des calculs d'interpolation entre les résultats obtenus à partir du modèle d'Ising à deux dimensions et son extension à la dimension $4 - \epsilon$ et fournissent une valeur théorique de $P_0 = 0.94 \pm 0.05$.

D'un point de vue expérimental, le phénomène d'adsorption critique a été beaucoup étudié durant les vingt dernières années par différentes techniques expérimentales. On trouve dans la littérature de nombreuses études utilisant des techniques optiques : réflectométrie [53] à [56], ellipsométrie [57] à [67] ou fluorescence [44, 45]. On trouve également des études basées sur des mesures de tension de surface [68] à [74] ou gravimétriques [75, 76]. Globalement, ces études ont été réalisées sur différents mélanges binaires, soit sur la surface libre du mélange, soit sur la surface d'un solide (un substrat de quartz par exemple). Il apparaît donc que l'universalité des paramètres du profil d'adsorption critique peut être testée en comparant les résultats de ces travaux expérimentaux. Cette démarche a été entreprise notamment par Flöter et Dietrich [52]. L'amplitude P_0 est analysée à travers les résultats d'expériences sur sept mélanges binaires différents par des techniques optiques (ellipsométrie et réflectométrie). Le résultat de cette analyse (figure 2.2) montre une assez grande dispersion des valeurs de P_0 autour de la valeur théorique de 0.94, avec deux valeurs (systèmes A et F) qui s'écartent complètement de la

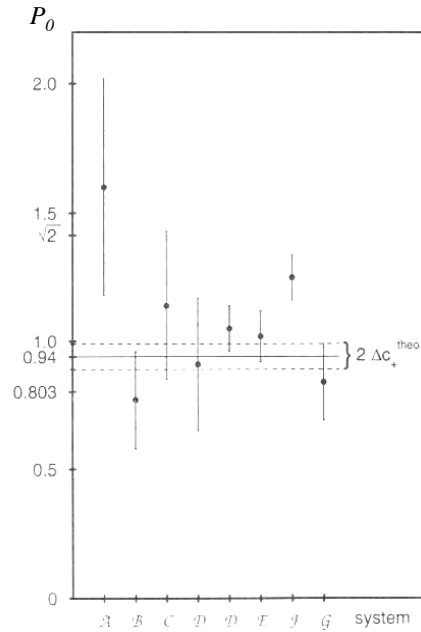


FIG. 2.2 – Comparaison des valeurs d'amplitude P_0 issues de l'analyse de différentes études expérimentales (d'après Flöter et Dietrich [52]).

zone d'incertitude déterminée. La difficulté de ce type de démarche est de pouvoir extraire les paramètres universels à partir d'expériences différentes, qui ne mesurent pas toutes strictement les mêmes phénomènes, avec de plus des résolutions variables.

2.5.2 Conclusion

Si le phénomène d'adsorption critique a ainsi pu être mis en évidence expérimentalement, sa quantification par une fonction universelle reste encore aujourd'hui une question sans réponse. La plupart des techniques utilisées jusqu'à présent, ne permet pas d'atteindre les échelles de longueurs nécessaires à la détermination directe des paramètres du profil. Ainsi, les méthodes optiques sont limitées par la longueur d'onde de la lumière qui est supérieure à la longueur de corrélation du système et donc à la longueur d'extension du profil d'adsorption. De ce fait, seul les intégrales du profil d'adsorption peuvent être déterminées et ce type d'information semble actuellement insuffisant pour décrire le profil d'adsorption critique. L'utilisation de rayonnements aux longueurs d'ondes plus courtes que celle de la lumière, tels que les neutrons et les rayons X, s'est donc imposée. Ces techniques devraient, en principe, permettre d'atteindre la résolution nanométrique nécessaire à des mesures directes. De plus, l'utilisation des neutrons présente l'avantage de pouvoir augmenter la sensibilité de l'expérience en modifiant la compo-

tion chimique (par deutération) de certaines molécules d'un mélange afin d'accroître le contraste. Plusieurs expériences de réflectivité de neutrons pour l'étude de l'adsorption critique, ont déjà été réalisées. Nous consacrons la section suivante à la description de ces expériences de façon à pouvoir faire le bilan des enseignements qui en ressortent.

2.6 Expériences antérieures en réflectivité de neutrons

2.6.1 L'expérience de Zhao et al.

La première étude de l'adsorption critique par réflectivité de neutrons a été entreprise par Zhao et al. [46]. Le mélange étudié est le méthanol-cyclohexane deutéré. L'influence du profil de concentration sur les spectres de réflectivité est l'apparition d'une discontinuité (ou " pseudo-discontinuité" en raison des résolutions expérimentales), au voisinage de la réflexion totale (figure 2.3). L'ajustement des spectres peut être réalisé par l'intégration numérique de l'équation de Schrödinger pour laquelle le potentiel dépend du profil de concentration puis par le calcul de la réflectivité (Chapitre 3).

Le résultat essentiel de cette expérience est la confirmation de l'existence de la loi de puissance dans le profil de concentration et seule la fonction de Liu-Fisher [34] permet d'ajuster les spectres réalisés, au plus proche du point critique. Les paramètres recherchés du profil de concentration dû à l'adsorption critique, n'ont pu être déterminés que par des méthodes indirectes : la mesure de la hauteur de la pseudo-discontinuité donnant l'estimation de l'exposant $\beta/\nu \approx 0.5$ et les ajustements des spectres, avec β/ν fixé, fournissant une valeur de l'amplitude du profil trop importante (la concentration proche de la surface étant supérieure à 1). La réflexion totale ne restituait que 10% du signal incident ($R \approx 0.1$ au lieu de 1 pour le seuil de réflexion totale) et des temps de comptage très long (30 à 40 heures) ont été nécessaires pour obtenir un niveau de bruit acceptable. Pour expliquer les difficultés d'analyse rencontrées, Les auteurs supposent l'existence d'un artefact expérimental, sans pour autant pouvoir l'identifier précisément.

2.6.2 L'expérience de P. Sibille

Cette expérience a été ensuite reprise par P. Sibille [77] sur le mélange méthanol deutéré-cyclohexane ($\text{CD}_3\text{OD}-\text{C}_6\text{H}_{12}$). L'inversion de la deutération d'un des composés du mélange provoque l'inversion de la nature du potentiel sondé par les neutrons . Il apparaît donc intéressant d'étudier les conséquences de ce phénomène sur le profil d'adsorption critique. Par ailleurs, l'expérience de Zhao [46] semblait pouvoir être améliorée dans le but d'obtenir une détermination directe des paramètres du profil d'adsorption critique.

P. Sibille démontre dans sa thèse, l'existence d'une forte absorption du faisceau réfléchi par les ménisques du liquide. Des mesures de transmission de neutrons ont été effectuées à travers 2mm d'épaisseur du mélange méthanol deutéré-cyclohexane à la composition critique et de ses

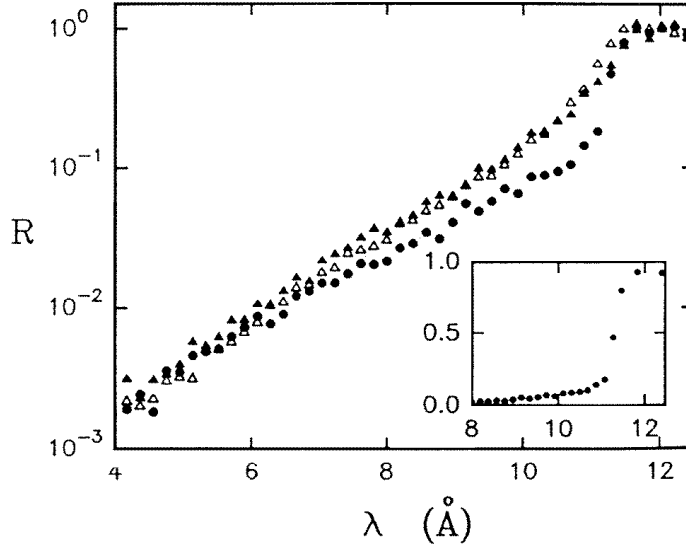


FIG. 2.3 – *Réflectivité de neutrons sur la surface libre du mélange méthanol-cyclohexane deutéré.* λ est la longueur d'onde des neutrons incidents. A l'approche du point critique (symbole ●), une "pseudo-discontinuité" par un profil de concentration en loi de puissance apparaît au bord du plateau de réflexion totale, vers 11,3 Å (d'après [46]).

composants purs, la transmission étant définie comme le rapport entre l'intensité transmise par le milieu absorbant I_{tr} et l'intensité incidente I_0 .

Comme on peut le voir sur la figure 2.4, l'atténuation du faisceau de neutrons provoquée par le mélange critique est beaucoup plus forte que celle provoquée par chacun des composants purs. Pour tenter de supprimer la formation des ménisques, une expérience a été réalisée sur une cellule dont les parois ont été préalablement silanisées dans le but d'inverser le sens du mouillage. Cette expérience s'est révélée infructueuse et la seule modification du dispositif expérimental initialement utilisé par Zhao, permettant d'améliorer significativement l'intensité recueillie, est l'allongement de la cellule de mesure. Ainsi, avec une cellule trois fois plus longue, l'atténuation n'est plus que de 20 à 30% dans le cas du mélange méthanol deutéré-cyclohexane (à comparer avec une atténuation de l'ordre de 100% lors des premières expériences). Des mesures, également réalisées sur le mélange méthanol-cyclohexane deutéré, permettent d'obtenir un niveau de réflexion totale quasiment égal à 1 alors que ce niveau était de l'ordre de 0.1 pour les mesures de Zhao et al.

Des mesures hors spéculaire ont pu mettre en évidence un second phénomène parasite correspondant à un bruit de fond engendré par la diffusion des neutrons par les ménisques et pouvant altérer les spectres de réflectivité. L'effet de cette diffusion est semblable à celui provoqué par la rugosité de la surface due aux ondes capillaires [78], mais avec une influence beaucoup plus importante.

A partir de cette analyse du problème induit par la présence des ménisques, P. Sibille a pu

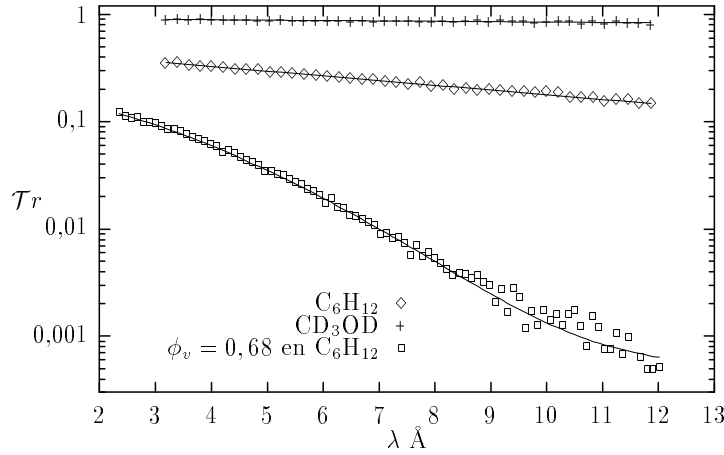


FIG. 2.4 – Mesures de transmission des neutrons par 2mm de cyclohexane, de méthanol deutéré et de mélange homogène des deux à la concentration critique (d'après [77]).

construire une fonction de correction à appliquer sur le calcul de la réflectivité :

$$R(\lambda) = R_{calc}(\lambda) \times \underbrace{N_0 e^{-\tilde{A}\lambda}}_{\text{atténuation}} + \underbrace{D_0 + D_1 e^{D_2 \lambda}}_{\text{diffusion hors-spéculaire}}$$

pour laquelle la forme exponentielle de l'atténuation est empirique. Ce modèle a été préalablement testé sur la surface libre d'un mélange d'eau deutéré et d'eau légère (la concentration en eau légère étant ajustée pour le mélange contiennent le même nombre d'atomes d'hydrogène que dans le mélange méthanol deutéré-cyclohexane), puis utilisé pour analyser les courbes de réflectivité obtenues sur la surface libre du mélange méthanol deutéré-cyclohexane. Malgré les efforts mis en oeuvre pour quantifier les corrections à appliquer, le résultat de l'analyse (qui utilise la fonction de Liu-Fisher [34]) s'est avéré peu satisfaisant par le fait que les meilleurs ajustements ont pu être obtenus pour une valeur quasi-nulle de l'exposant β/ν . Bien que l'analyse soit perturbée par un problème relatif à l'angle d'incidence (le décalage du moteur contrôlant la position du super-miroir qui définit θ_0 au cours de la mesure), cette contrainte expérimentale ne permet pas d'expliquer un écart si important entre la valeur de l'exposant obtenue et la valeur théorique attendue égale à 0.52.

2.6.3 L'expérience de Howse et al.

Plus récemment, Howse et al. [47] proposent une nouvelle étude de l'adsorption critique par réflectivité de neutrons. Le mélange binaire est composé de 2-butoxyéthanol et d'eau lourde et les mesures de réflectivité sont effectuées à l'interface entre le liquide et un substrat de silicium. Comme dans le cas de l'expérience de Sibille [77], cette expérience s'inscrit en complémentarité de l'expérience de Zhao et al., puisque le mélange étudié présente un potentiel répulsif. Pour

interpréter leurs données, les auteurs utilisent la méthode de Dietrich et Schack [79] (applicable uniquement dans le cas d'un potentiel répulsif (chapitre 3)) qui propose une solution analytique permettant de déterminer la valeur de l'exposant de la loi de puissance. Une valeur de 0.53 ± 0.02 , en très bon accord avec la valeur théorique attendue, peut être ainsi déterminée. Cependant, les auteurs tentent d'extrapoler la méthode au calcul de l'amplitude P_0 et proposent une valeur de 0.11, très éloignée de la valeur théorique attendue ($P_0 = 0.94 \pm 0.05$). De plus, des réserves sont émises quant à la stabilité chimique du mélange étudié pour lequel la dissociation des molécules d'eau peut entraîner le fait que le mélange ne soit pas réellement un binaire. Malgré cela, cette expérience semble montrer la validité de la méthode de Dietrich et Schack, du moins quant à la détermination de l'exposant.

2.6.4 Conclusion

Comme nous venons de le voir, l'étude de l'adsorption critique par réflectivité de neutrons, expérience relativement simple dans son principe, se révèle être beaucoup plus complexe en réalité. Les expériences décrites précédemment n'ont en effet pas permis d'aboutir à une détermination directe des paramètres du profil d'adsorption critique à partir des données de réflectivités de neutrons. De plus, une comparaison de tous les paramètres obtenus à l'issue de ces expériences avec les valeurs théoriques et expérimentales existantes, est pour l'instant difficile.

D'un point de vue expérimentale, le travail de P. Sibille a permis de mettre en évidence la difficulté expérimentale majeure de l'expérience. Le phénomène d'atténuation du faisceau de neutrons par les ménisques du liquide semble en effet être à l'origine de la difficulté d'analyse des spectres de réflectivité. Malgré cela, la quantification de cette atténuation est délicate et la fonction de correction traduisant cet effet doit être réanalysée.

CHAPITRE III

Chapitre 3

La réflectivité de neutrons

3.1 Principes de la réflectivité de neutrons

La réflectivité de neutrons est une technique d'étude des surfaces et des interfaces. L'absorption des neutrons est faible, et est dans la plupart des cas négligée en réflectivité si on étudie des éléments légers. Ceci autorise des profondeurs de pénétration de plusieurs centaines de nanomètres avec une très bonne résolution spatiale. En pratique, l'inversion directe des données de réflectivité pour obtenir la structure de l'échantillon dans la direction z perpendiculaire à l'interface est impossible. La méthode usuelle permettant d'obtenir les informations recherchées consiste à calculer la réflectivité correspondant à un modèle théorique de profil de densité, et à la comparer avec la réflectivité expérimentale. La nature ondulatoire des neutrons fait que la propagation de neutrons de faibles énergies dans la matière est comparable à celle d'une onde électromagnétique. C'est à dire que le comportement des neutrons peut-être décrit par le formalisme ondulatoire. Ce chapitre a été rédigé à partir des références [80, 81].

3.1.1 Equation de Schrödinger et potentiel d'interaction

Les fonctions d'onde $\psi(\vec{r})$ associées aux neutrons sont solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger :

$$\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{r}) + \{E - V(\vec{r})\}\psi(\vec{r}) = 0 \quad (3.1)$$

où m est la masse du neutron, et $E = \hbar^2 k_0^2 / 2m$ son énergie avec $k_0 = (2\pi)/\lambda$.

$V(\vec{r})$ est le potentiel d'interaction neutron-matière. Son origine est l'interaction forte entre les particules incidentes et les noyaux des atomes présents. Dans le cadre de l'approximation de Born, on considère le pseudo-potentiel de Fermi :

$$V_f(\vec{r}) = b \left\{ \frac{2\pi\hbar^2}{m} \right\} \delta(\vec{r}) \quad (3.2)$$

où $\delta(\vec{r})$ est la fonction de Dirac et b une grandeur physique mesurée expérimentalement, dépendant du noyau considéré, appelée longueur de diffusion. La longueur de diffusion rend compte de l'interaction entre un noyau et un neutron. Elle est définie à partir des section efficaces de diffusion σ_d et d'absorption σ_a comme :

$$b = \sqrt{\frac{\sigma_d}{4\pi} - \left(\frac{\sigma_a}{2\lambda}\right)^2} \quad (3.3)$$

Un échantillon de matière condensée est caractérisé par sa densité de longueur de diffusion $Nb = \sum_i N_i b_i$ avec N_i le nombre de noyaux cibles de l'élément i par unité de volume. Elle comprend une partie réelle et une partie imaginaire. La partie imaginaire traduit l'absorption du neutron par le noyau et dépend de la longueur d'onde de ce dernier. Seuls les atomes lourds présentent une absorption significative, ainsi pour les molécules qui nous intéressent, l'absorption sera négligeable et la longueur de diffusion sera réduite à sa partie réelle. La longueur de diffusion varie d'une espèce à l'autre et également selon les isotopes d'une même espèce. Le signe de la longueur de diffusion va donc induire la nature du potentiel d'interaction. Ce potentiel sera dit "répulsif" pour une valeur de longueur de diffusion positive et "attractif" pour une valeur négative. On peut citer la longueur de diffusion de l'hydrogène $b_h = -3.7410^{-5} \text{Å}$ et celle du deutérium $b_d = 6.6710^{-5} \text{Å}$. Cette inversion de signe entre l'hydrogène et le deutérium permet d'effectuer la technique de variation de contraste, c'est à dire de modifier ou d'ajuster les potentiels d'interactions d'échantillons constitués de molécules organiques.

3.1.2 Indice neutronique, réflexion totale et angle critique

On peut en général définir un indice optique du milieu étudié pour chaque type de rayonnement, par analogie avec la réflexion d'ondes lumineuses. Dans le cas du rayonnement des neutrons, l'interaction avec la matière est très faible, de telle sorte que l'indice optique est proche de 1. Cette propriété impose de travailler à des angles d'incidence rasants si l'on souhaite pouvoir observer des intensités réfléchies non négligeables.

Considérons un faisceau de neutrons de longueur d'onde λ et de vecteur d'onde k_0 se réfléchissant sur une surface plane avec un angle d'incidence θ . Cette situation est schématisée sur la figure 3.1. Cette surface est définie par l'interface entre l'air, milieu d'indice $n = 1$, et un échantillon semi-infini d'indice de réfraction n . Soit k_n le vecteur d'onde des neutrons dans le milieu d'indice n . La conservation de l'énergie en $z = 0$ s'écrit :

$$E = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} + V(z) \quad (3.4)$$

soit :

$$k_n^2 = k_0^2 - 4\pi Nb \quad (3.5)$$

Par définition, l'indice de réfraction d'un milieu homogène est égal au rapport des vecteurs d'onde dans le milieu et dans le vide :

$$n^2 = \frac{k_n^2}{k_0^2} = 1 - \frac{\lambda^2}{\pi} Nb \quad (3.6)$$

Si le milieu a une densité de longueur de diffusion moyenne positive, son indice est inférieur à 1 et un faisceau de neutrons interceptant sa surface avec une incidence rasante peut être totalement réfléchi. Il y aura réflexion totale pour des angles d'incidence inférieurs à l'angle critique θ_c . La valeur de θ_c dépend, tout comme l'indice, de la longueur d'onde. La loi de Snell-Descartes s'applique à l'interface entre l'air d'indice 1 et le milieu d'indice n :

$$\cos(\theta) = n \cos(\theta_n) \quad (3.7)$$

La réflexion totale aura lieu pour $\theta_n = 0$, soit pour $\cos(\theta_c) = n$. La combinaison de cette relation et de l'équation 3.6 permettent d'écrire :

$$1 - (\sin(\theta_c))^2 = 1 - \frac{\lambda^2}{\pi} Nb \quad (3.8)$$

d'où

$$\sin(\theta_c) = \lambda \sqrt{\frac{Nb}{\pi}} \quad (3.9)$$

Si l'angle d'incidence est fixé à la valeur θ_0 , la réflexion totale aura lieu pour des longueurs

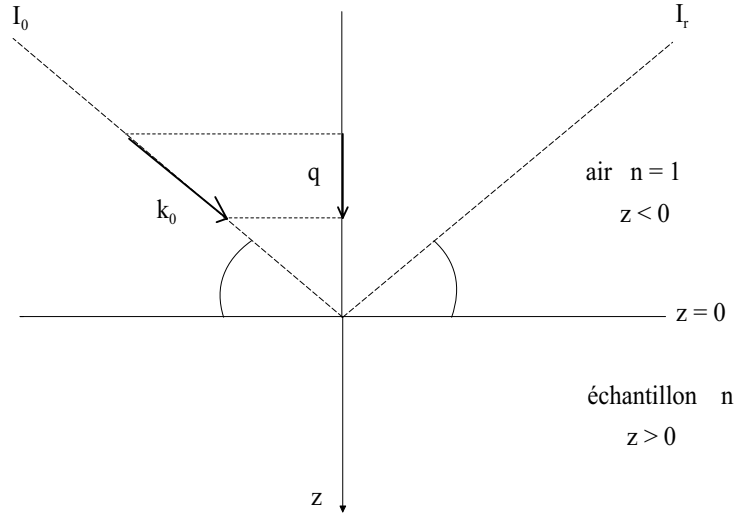


FIG. 3.1 – Schéma décrivant la réflexion d'un faisceau de neutrons sur la surface d'un échantillon.

d'onde supérieures à λ_c telle que :

$$\lambda_c = \sin(\theta_0) \sqrt{\frac{\pi}{Nb}} \quad (3.10)$$

Le vecteur de diffusion critique q_c s'exprime par :

$$q_c = \frac{2\pi}{\lambda} \sin(\theta_c) = \sqrt{4\pi Nb} \quad (3.11)$$

3.1.3 Expression générale de la réflectivité

La réflectivité, R , est définie comme le rapport de l'intensité réfléchie de façon spéculaire et de l'intensité incidente :

$$R = \frac{I_r}{I_0} \quad (3.12)$$

Si la variation de l'indice ne dépend que d'une direction comme en général dans l'étude des surfaces, le potentiel $V(\vec{r})$ restera invariant dans le plan (x, y) parallèle à la surface, soit $V(\vec{r}) = V(z)$. En séparant les variables d'espace x , y et z , l'équation de Schrödinger peut être mise sous la forme :

$$\frac{d^2\psi_z}{dz^2} + \{q_z^2 - V(z)\}\psi_z = 0 \quad (3.13)$$

où $V(z)$ est le potentiel auquel est soumis la particule décrite par la fonction d'onde ψ . q_z représente la composante normale à la surface du vecteur d'onde réfracté. Le potentiel $V(z)$ s'exprime en fonction de l'indice de réfraction du milieu $n(z)$ défini :

$$V(z) = 4\pi \{(Nb)_{(z)} - (Nb)_\infty\} \quad (3.14)$$

L'origine des potentiels est définie de telle sorte que le potentiel $V(z) \rightarrow 0$ pour $z \rightarrow \infty$. La fonction d'onde, solution de l'équation 3.13 s'écrit :

$$\psi(z) = Ae^{izq_z} + Be^{-izq_z} \quad (3.15)$$

Le premier terme désigne l'onde plane incidente et le second, l'onde réfléchie.

Les conditions à la limite $z = 0$, sont la continuité de la fonction d'onde :

$$\psi(z = 0^+) = \psi(z = 0^-)$$

et de sa dérivé :

$$\left(\frac{\partial\psi(z)}{\partial z}\right)_{z=0^+} = \left(\frac{\partial\psi(z)}{\partial z}\right)_{z=0^-}$$

En appliquant les conditions de continuité en $z = 0$ à l'équation 3.15, on peut exprimer les coefficients A et B selon :

$$\begin{cases} A = \frac{iq_z\psi(0)+\psi'(0)}{2iq_z} \\ B = \frac{iq_z\psi(0)-\psi'(0)}{2iq_z} \end{cases}$$

La réflectivité R est le carré du rapport des amplitudes B et A des ondes réfléchie et incidente, soit :

$$R = \left| \frac{B}{A} \right|^2 = \left| \frac{1+w}{1-w} \right|^2 \quad \text{avec } w = \frac{\psi'(0)}{iq_z\psi(0)} \quad (3.16)$$

3.2 Le calcul de la réflectivité à l'interface liquide-vapeur

3.2.1 Réflectivité de Fresnel

On considère le cas d'un échantillon homogène, composé par exemple d'eau lourde. L'interface ($z = 0$), correspondant à la séparation entre l'air ($(Nb)_{air} = 0$) et l'eau, est supposée idéale, c'est à dire parfaitement plane. Suivant les conventions définies précédemment, on peut écrire le potentiel dans chaque milieu :

$$V(z) = \begin{cases} -4\pi(Nb)_\infty & \text{pour } z < 0 \\ 0 & \text{pour } z > 0 \end{cases}$$

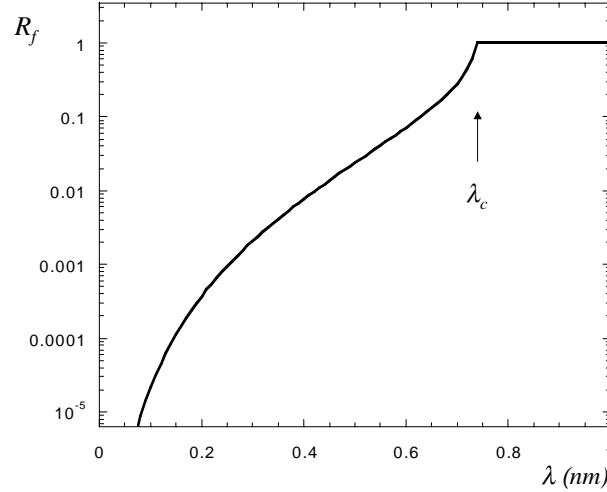


FIG. 3.2 – Réflectivité de Fresnel, R_f en fonction de la longueur d'onde, sur la surface libre d'un échantillon d'eau lourde (D_2O). La longueur de densité de diffusion de l'eau lourde est $Nb = 6.3710^{-6} \text{ \AA}^{-2}$. L'angle d'incidence est fixé à $\theta_0 = 0.6^\circ$. La flèche indique la longueur d'onde correspondant à l'angle d'incidence critique θ_c .

Selon les mêmes conventions, la composante normale à la surface du vecteur d'onde réfractée est : $q_z = \sqrt{q^2 - 4\pi(Nb)_\infty}$, avec $q = (2\pi/\lambda)\sin(\theta_0)$, la composante normale du vecteur d'onde incident \vec{k}_0 .

L'équation 3.13 prend la forme suivante :

$$\begin{cases} \frac{d^2\psi_z}{dz^2} + \{q^2\}\psi_z = 0 & \text{pour } z < 0 \\ \frac{d^2\psi_z}{dz^2} + \{q_z^2\}\psi_z = 0 & \text{pour } z > 0 \end{cases}$$

La fonction d'onde, solution de l'équation 3.13 est pour $z < 0$:

$$\psi(z) = Ae^{iq \cdot z} + Be^{-iq \cdot z}$$

Pour $z > 0$, la fonction d'onde s'écrit :

$$\psi(z) = A_n e^{-iq_z \cdot z}$$

Dans le substrat, aucune onde ne provient de $z = \infty$, donc $B_n = 0$. Les équations de continuité permettent de déterminer les coefficients A et B :

$$\begin{cases} A = \frac{q+q_z}{2} \\ B = \frac{q-q_z}{2} \end{cases}$$

d'où la réflectivité dite de "Fresnel" :

$$R_f = \left| \frac{B}{A} \right|^2 = \left| \frac{q - q_z}{q + q_z} \right|^2$$

Un exemple de calcul de la réflectivité de Fresnel sur la surface libre de l'eau lourde est présenté sur la figure 3.2. Comme nous le verrons par la suite, ce sont les évolutions des courbes de réflectivité par rapport à la courbe de Fresnel qui vont permettre de traduire une modification du profil de concentration à l'interface.

3.2.2 Evolutions attendues pour l'adsorption critique

Considérons à présent un échantillon composé d'un mélange binaire à la composition critique. L'adsorption préférentielle d'une des espèces composant le mélange induit un profil de concentration et non plus une marche comme dans l'exemple précédent. Le potentiel macroscopique rencontré par les neutrons, proportionnel à la densité de longueur de diffusion, est directement lié aux profils de concentration des molécules adsorbées. Etant données les hypothèses de symétrie qui gouvernent la description du comportement critique dans le cas d'interactions à courtes portées (il y a l'additivité des volumes dans la couche d'adsorption), le potentiel s'exprime par

les fractions volumiques locales $\phi_a(z)$ et $\phi_d = 1 - \phi_a(z)$ des molécules respectivement adsorbées et désorbées :

$$V(z) = \begin{cases} 4\pi\{(Nb)(z) - (Nb)_\infty\} \\ 4\pi\{[n_a(z)b_a + n_d(z)b_d] - [n_a^\infty b_a + n_d^\infty b_d]\} \\ 4\pi\{[(\rho_a^*/M_a)\phi_a(z)b_a + (\rho_d^*/M_d)\phi_d(z)b_d] - [(\rho_a^*/M_a)\phi_a^\infty b_a + (\rho_d^*/M_d)\phi_d^\infty b_d]\} \\ 4\pi\{[N_a\phi_a(z)b_a + N_d\phi_d(z)b_d] - [N_a\phi_a^\infty b_a + N_d\phi_d^\infty b_d]\} \\ 4\pi\{\phi_a(z)(Nb)_a + \phi_d(z)(Nb)_d - \phi_a^\infty(Nb)_a - \phi_d^\infty(Nb)_d\} \\ 4\pi\{(Nb)_a(\phi_a(z) - \phi_a^\infty) + (Nb)_d((1 - \phi_a(z)) - (1 - \phi_a^\infty))\} \\ 4\pi(\phi_a(z) - \phi_a^\infty)\{(Nb)_a - (Nb)_d\} \\ 4\pi(m(z))\{(Nb)_a - (Nb)_d\} \end{cases}$$

où $m(z)$ est le paramètre d'ordre de l'adsorption critique, n_i est le nombre de molécules i par unité de volume défini localement par $(n_i(z))$ et au sein du liquide homogène par (n_i^∞) . ρ_i^* et M_i sont respectivement la masse volumique et la masse molaire du composé i .

Deux cas limites peuvent être alors considérés en fonction de la température $t = (T - T_c)/T_c$. Si le système est maintenu dans sa phase homogène à une température suffisamment éloignée de sa température critique, soit $t \rightarrow \infty$, le gradient de densité provoqué par l'interface est faible : $\phi_a(z) \sim \phi_a^\infty$ et $m(z) \sim 0$. Le potentiel de l'échantillon est alors constant et on doit, à priori, trouver une courbe de réflectivité proche de la réflectivité de Fresnel.

Si au contraire on considère le cas où $t = 0$ ($T = T_c$), le profil de concentration peut être décrit par une loi de puissance pure $z^{-\tilde{\mu}}$ (Chapitre 2). Dietrich et Schack [79] ont analysé ce cas de figure et mettent en évidence un comportement singulier des spectres de réflectivité en fonction de la nature du potentiel. La nature du potentiel dépend des valeurs de densité de longueur de diffusion des composés du mélange.

Si la densité de longueur de diffusion du composé désorbé est supérieure à celle du composé adsorbé à l'interface, on dit que le potentiel est "attractif", c'est à dire plus grand en volume qu'à proximité de l'interface. Dans ce cas, on ne dispose pas de solution analytique pour calculer la réflectivité mais on montre l'existence d'une discontinuité au voisinage de la réflexion totale, dont la hauteur permet d'estimer la valeur de l'exposant $\tilde{\mu}$ de la loi de puissance. Cette discontinuité, qui se traduit par une diminution de la réflectivité à l'approche du seuil de réflexion totale, a été mise en évidence expérimentalement par Zhao et al. [46].

Si la densité de longueur de diffusion de l'espèce adsorbée est supérieure à celle non-adsorbée, le potentiel est "répulsif", il diminue lorsque qu'on s'éloigne de la surface. Une solution analytique dépendant uniquement de la longueur d'onde est proposée et permet de calculer la réflectivité R selon [79] :

$$R = 1 - \exp\left(-C/q_z^{2(1/\tilde{\mu}-1/2)}\right)$$

La conséquence remarquable de cette solution est qu'elle met en évidence une singularité au voisinage de la réflexion totale, qui se traduit ici par une augmentation de la réflectivité et par un allongement apparent du plateau de réflexion totale.

De plus, une représentation de $\ln(1 - R)$ en fonction de $q_z^{(2(1/2-1/\tilde{\mu}))}$ doit être linéaire pour la valeur théorique de l'exposant $\tilde{\mu} = 0.52$ et constitue une méthode relativement simple pour mettre en évidence la partie algébrique du profil d'adsorption critique. Cette méthode a été employée par Howse et al. [47] dans l'expérience de réflectivité de neutrons décrite dans le chapitre 2.

Mettons nous à présent dans les conditions de l'expérience qui va consister en la mesure de la réflectivité sur la surface libre du mélange binaire, en se rapprochant graduellement et le plus près possible de la température critique. Le profil de concentration est alors une loi de puissance terminée par une queue exponentielle tel que nous l'avons décrit dans le chapitre 2.

Le calcul de la réflectivité qui ne peut se faire analytiquement, doit être effectué par intégration numérique de l'équation de Schrödinger en fonction du vecteur d'onde incident sur une grande profondeur. L'expression du paramètre d'ordre $m(z)$ est choisie parmi l'une des fonctions d'interpolation possibles : la loi puissance-exponentielle, Padé-exponentielle ou encore sinus-hyperbolique. Nous avons utilisé la loi en puissance-exponentielle proposée par Liu et Fisher [34] qui semble la plus adaptée :

$$m(z) = At^\beta \left(\frac{1 + cz/\xi}{z/\xi} \right)^{\beta/\nu} \times e^{-z/\xi}$$

A est l'amplitude du profil, c caractérise la distance sur laquelle la loi de puissance va s'étendre, $\xi = \xi_0 t^{-\nu}$ est la longueur de corrélation. La nature du potentiel va dépendre des molécules composant le mélange étudié.

Molécule	(Nb) (\AA^{-2})
C_6F_{14}	$3.54 \cdot 10^{-6}$
C_6H_{14}	$-5.76 \cdot 10^{-7}$
CD_3OD	$5.76 \cdot 10^{-6}$
C_6H_{12}	$-2.75 \cdot 10^{-7}$
CH_3OH	$-3.79 \cdot 10^{-7}$
C_6D_{12}	$6.68 \cdot 10^{-6}$

TAB. 3.1 – Densités de longueur de diffusion des molécules utilisées.

La table 3.1 présente les valeurs des densités de longueur de diffusion des molécules composant les mélanges étudiés dans cette thèse. Le potentiel est "attractif" pour le mélange méthanol-cyclohexane deutéré et "répulsif" pour les mélanges méthanol deutéré-cyclohexane et perfluorohexane-hexane. Le choix du mélange perfluorohexane-hexane se justifie en partie du fait qu'il présente un potentiel répulsif. En effet, la singularité caractéristique à l'approche de la

réflexion totale correspondante n'a à ce jour pas été observée. De plus, la validation du profil d'adsorption critique dans le cas d'un potentiel répulsif permettrait d'ouvrir la voie à l'étude d'autres transitions de phase telle que la transition de prémouillage.

La figure 3.3 présente les simulations de l'évolution des courbes de réflectivité en fonction de la température pour un potentiel répulsif en loi de puissance-exponentielle. Ces courbes évoluent entre les deux cas limite présentés précédemment, le calcul de Fresnel (pour T loin de T_c) et celui de potentiel en loi de puissance pure (pour $T = T_c$). On remarque tout d'abord que l'on ne retrouve pas exactement le calcul de Fresnel pour les températures éloignées de la température critique. D'autre part, on observe bien la singularité attendue lorsque $t \rightarrow 0$.

On constate également que l'effet est beaucoup plus marqué dans le cas du mélange méthanol deutéré-cyclohexane. Cela s'explique par le fait que la différence entre les densités de longueur de diffusion, autrement dit le contraste, est plus grande dans le cas du méthanol deutéré-cyclohexane que dans le cas du perfluorohexane-hexane. Néanmoins, et comme nous le verrons dans la section suivante, le bon comportement du mélange perfluorohexane-hexane vis à vis des neutrons (stabilité chimique, faible atténuation du faisceau) compense largement ce manque de contraste. La figure 3.4 montre le même type de simulation dans le cas d'un potentiel attractif et permet de mettre en évidence l'apparition de la discontinuité à l'approche du seuil de réflexion totale.

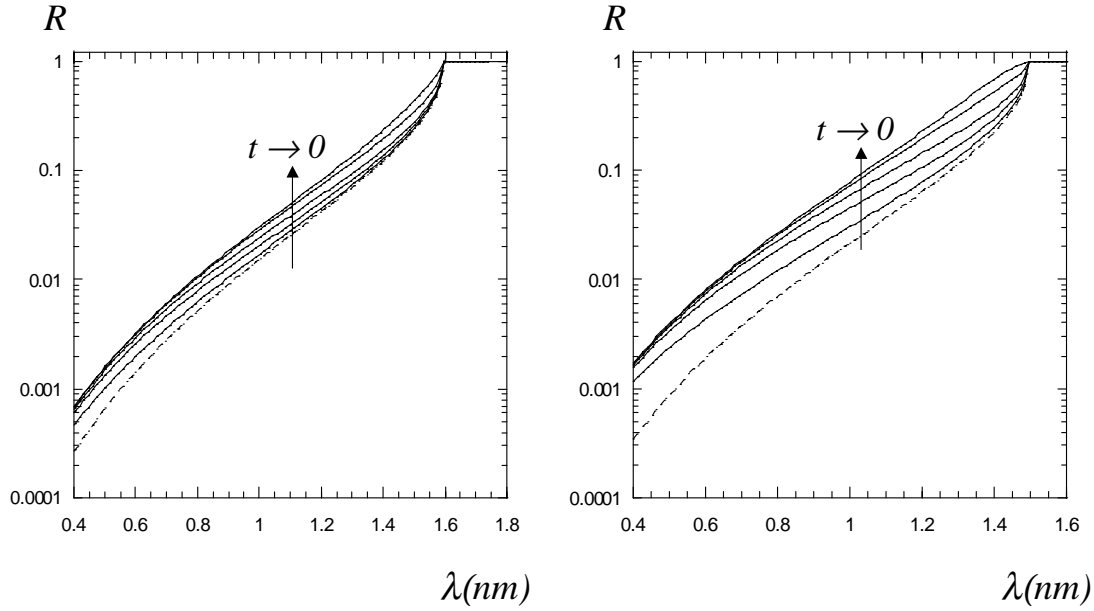


FIG. 3.3 – Simulations de la réflectivité sur la surface libre des mélanges perfluorohexane-hexane (à gauche) et méthanol deutéré-cyclohexane (à droite). Les lignes continues représentent les températures réduites $t = 3.10^{-2}, 8.10^{-3}, 3.10^{-3}, 8.10^{-4}$ et 2.10^{-4} . La ligne en pointillés est le calcul de Fresnel pour le mélange critique. L'angle d'incidence est $\theta = 0.6^\circ$. Les amplitudes des longueurs de corrélations ξ_0 , respectivement égale à 2.2 et 2.9 Å, sont les valeurs calculées à partir des mesures de diffusion de lumière (chapitre 4). Les paramètres du profil sont : $a_0 = 5\text{Å}$, $A = 1$, $\beta/\nu = 0.52$ et $c = 1$.

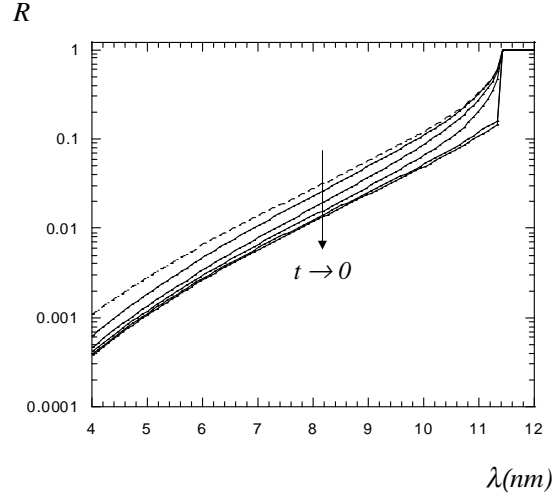


FIG. 3.4 – Simulations de la réflectivité sur la surface libre du mélange méthanol-cyclohexane deutéré. Les lignes continues représentent les températures réduites $t = 3.10^{-2}, 8.10^{-3}, 3.10^{-3}, 8.10^{-4}$ et 2.10^{-4} . La ligne en pointillés est le calcul de Fresnel pour le mélange critique. L'angle d'incidence est $\theta = 0.8^\circ$. L'amplitude de la longueur de corrélations $\xi_0 = 3.7\text{Å}$, est la valeur calculée à partir des mesures de diffusion de lumière (chapitre 4). Les paramètres du profil sont : $a_0 = 5\text{Å}$, $A = 1$, $\beta/\nu = 0.52$ et $c = 1$.

3.3 Réflectivité à l'interface solide-liquide

3.3.1 Réflectivité de Fresnel

Nous nous intéressons au cas d'une interface solide-liquide binaire qui fait l'objet de la deuxième partie de ce travail. Le domaine $z < 0$, composé précédemment par l'air, est à présent un milieu homogène (un substrat de quartz dans notre cas) de densité de longueur de diffusion $(Nb)_s \neq 0$. Un substrat composé de quartz est un matériau transparent aux neutrons, c'est à dire faiblement absorbant, ce qui conduit à utiliser une géométrie pour laquelle le faisceau traverse d'abord le substrat, puis se réfléchit sur le mélange liquide. Le potentiel s'exprime de part et d'autre de l'interface comme :

$$V(z) = \begin{cases} -4\pi((Nb)_\infty - (Nb)_s) & \text{pour } z < 0 \\ 0 & \text{pour } z > 0 \end{cases}$$

La nature des constituants du mélange étudié (et les valeurs de densité de longueur de diffusion qui leur sont associées) ainsi que sa concentration, déterminent la valeur de Nb_∞ . Or, dans notre cas, il se trouve que ces caractéristiques conduisent à des valeurs de Nb_∞ toujours inférieures à celle du substrat. La conséquence de cela est une particularité mise en évidence par la figure 3.5, qui est l'absence de plateau de réflexion totale.

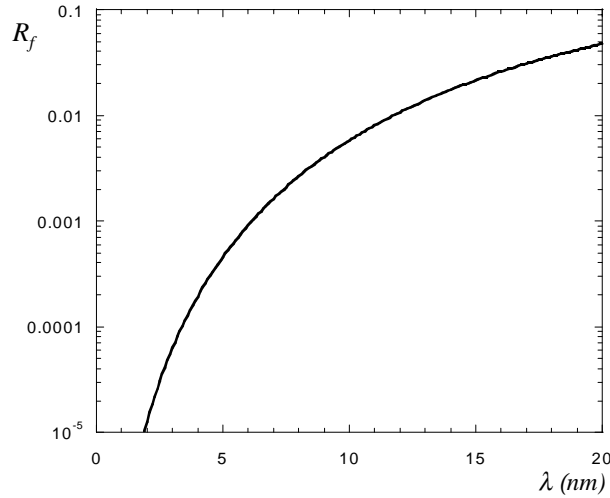


FIG. 3.5 – Réflectivité de Fresnel sur la surface d'un substrat de quartz au contact d'un mélange binaire composé d'eau lourde et de 2,5 diméthylpyridine (30/70 en fraction volumique). L'angle d'incidence est pris égale à $\theta_0 = 0.5^\circ$.

3.3.2 Cas d'une monocouche adsorbée sur un substrat

Considérons maintenant le cas d'une monocouche homogène d'un des deux composés du mélange d'épaisseur e , adsorbée sur le substrat de quartz (figure 3.6). Les potentiels dans les différents domaines vont s'écrire :

$$V(z) = \begin{cases} 4\pi \{(Nb)_s - (Nb)_\infty\} & \text{pour } z < 0 \\ 4\pi \{(Nb)_c - (Nb)_\infty\} & \text{pour } 0 < z < e \\ 0 & \text{pour } z > e \end{cases}$$

L'équation de Schrödinger 5.3 régissant la fonction d'onde dans les trois domaines s'écrit :

$$\begin{cases} \frac{d^2\psi_z}{dz^2} + \{q^2 - V(z)\}\psi_z = 0 & \text{pour } z < 0 \\ \frac{d^2\psi_z}{dz^2} + \{q_1^2 - V(z)\}\psi_z = 0 & \text{pour } 0 < z < e \\ \frac{d^2\psi_z}{dz^2} + \{q_z^2 - V(z)\}\psi_z = 0 & \text{pour } z > e \end{cases}$$

Les conditions aux limites liées à ce système d'équations sont : continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée en $z=e$ et $z=0$. La fonction d'onde pour $z < 0$ s'écrit : $\psi(z) = Ae^{iq \cdot z} + Be^{-iq \cdot z}$ où $q^2 = (2\pi/\lambda)\sin(\theta_0)$. Pour $0 < z < e$, $\psi(z) = A_1e^{iq_1 \cdot z} + B_1e^{-iq_1 \cdot z}$ avec $q_1 = \sqrt{q^2 - 4\pi \{(Nb)_c - (Nb)_s\}}$. Le comportement asymptotique à l'infini est donné par $\psi(z) = A_se^{iq_z z}$ où $q_z = \sqrt{q^2 - 4\pi \{(Nb)_\infty - (Nb)_s\}}$. Les conditions de continuité appliquées en

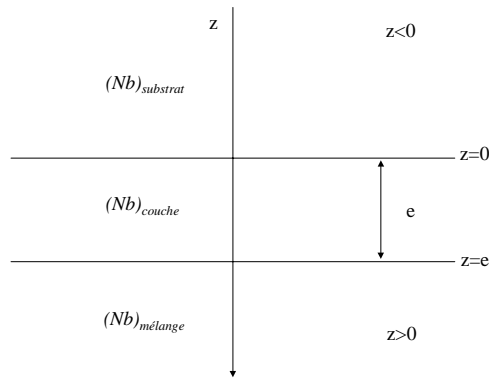


FIG. 3.6 – Monocouche homogène adsorbée sur un substrat.

$z=0$ et $z=e$ donnent pour ce système :

$$\begin{cases} A + B = A_1 + B_1 \\ Aq - Bq = A_1q_1 + B_1q_1 \\ A_1e^{iq_1e} + B_1e^{-iq_1e} = A_se^{iq_ze} \\ A_1q_1e^{iq_1e} + B_1q_1e^{-iq_1e} = A_sq_ze^{iq_ze} \end{cases}$$

Ce système d'équation peut être résolu en utilisant le formalisme matriciel pour déterminer les coefficients A_1 et B_1 . Cette résolution conduit à l'expression de la réflectivité suivante :

$$R = \frac{[(qq_1 - q_1q_z)^2 - (qq_z - q_1^2)^2] \cos^2 q_1e + (qq_z - q_1^2)^2}{[(qq_1 + q_1q_z)^2 - (qq_z + q_1^2)^2] \cos^2 q_1e + (qq_z + q_1^2)^2} \quad (3.17)$$

Remarquons que ce calcul peut être généralisé pour un nombre n de couches.

3.4 Mesure d'une courbe de réflectivité

La réflectivité est définie comme le rapport de l'intensité du faisceau réfléchi par l'échantillon et de l'intensité du faisceau "direct" passant au travers de l'appareillage (fentes, fenêtres) sans échantillon, ou au-dessus de celui-ci. Une expérience de réflectivité consiste donc à mesurer ces grandeurs pour différentes valeurs du vecteur de diffusion. Pour obtenir différentes valeurs de q , on peut soit utiliser un faisceau de neutrons monochromatique de longueur d'onde λ_0 et faire varier l'angle d'incidence θ , soit faire varier la longueur d'onde λ à angle d'incidence fixe θ_0 . Les réflectomètres DESIR et EROS du laboratoire Léon Brillouin utilisent cette deuxième méthode et font appel à la technique du temps de vol pour séparer les longueurs d'onde. L'un des avantages de cette technique est qu'elle permet de ne pas déplacer l'échantillon pendant la mesure.

3.4.1 La technique du temps de vol

La technique du temps de vol permet de séparer les neutrons d'un faisceau polychromatique en fonction de leur vitesse. Elle repose sur la relation de De Broglie : le temps t_v mis par un neutron pour parcourir la distance L_v à une vitesse $v = L_v/t_v$ est proportionnel à sa longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (3.18)$$

où h est la constante de Planck et m la masse du neutron. Un système de "hacheur" (chopper) permet d'envoyer les neutrons par paquets. Chaque bouffée polychromatique est formée à un instant donné et la mesure du temps t_v nécessaire aux neutrons pour effectuer la distance séparant le "hacheur" du détecteur (distance L_v) permet de déterminer leur longueur d'onde

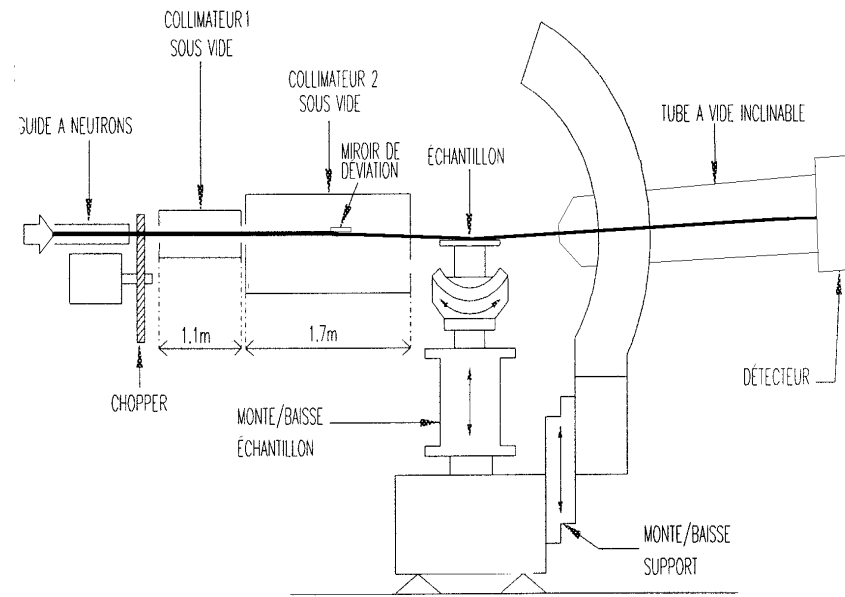
par la relation de De Broglie. La vitesse de rotation du hacheur est telle que les neutrons les plus lents d'une bouffée arrivent sur le détecteur avant les neutrons les plus rapides de la bouffée suivante.

3.4.2 Les réflectomètres utilisés

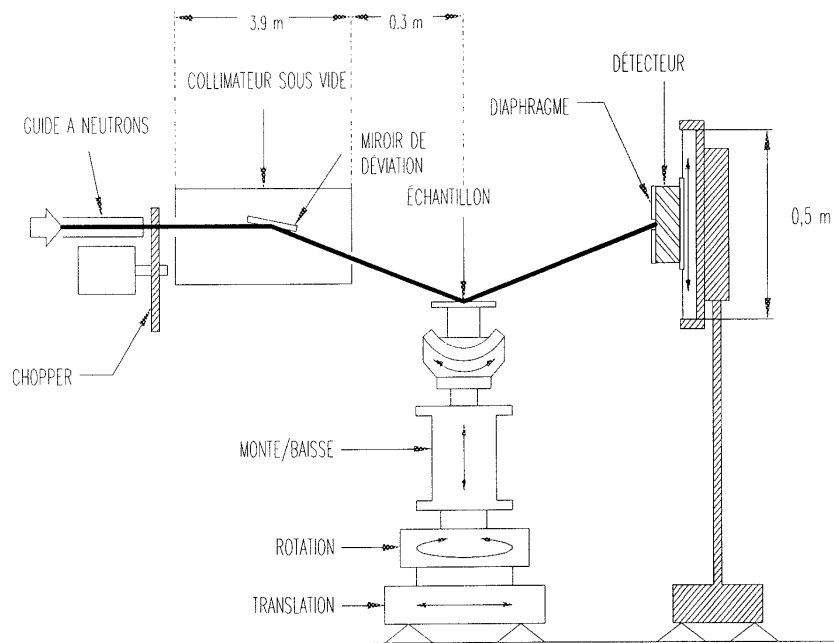
Les expériences de réflectivité ont été effectuées au Laboratoire Léon Brillouin sur les réflectomètres DESIR et EROS. Les neutrons sont produits dans le coeur du réacteur Orphée. Ils sont conduits jusqu'aux spectromètres à l'aide d'un guide à neutrons. Le faisceau polychromatique récupéré au bout du guide possède une distribution en longueurs d'onde comprise en 3 et 25 Å.

Le réflectomètre DESIR (Dispositif pour l'Etude des Surfaces et des Interfaces par Réflexion, figure 3.7a) est particulièrement adapté à l'étude des surfaces horizontales comme l'interface liquide-vapeur. Le "hacheur", situé à la sortie du guide à neutrons, est composé d'un disque en matériau absorbant les neutrons et à la périphérie duquel se trouve une fente de taille variable. Le hacheur tourne à une fréquence constante et laisse passer des paquets de neutrons à intervalles de temps réguliers. Les neutrons passent dans un collimateur délimité par une fente d'entrée et une fente de sortie. La taille des fentes, qui détermine la résolution angulaire du faisceau, est fixée de façon à obtenir un bon compromis entre flux et résolution. A la sortie du collimateur, le faisceau est réfléchi par un miroir incliné d'un angle $\theta_0/2$ par rapport à l'horizontale, et arrive sur l'échantillon avec un angle d'incidence θ_0 . Après réflexion sur la surface à étudier, le faisceau traverse un tube sous vide, qui permet d'éviter l'absorption par l'air, avant d'atteindre le détecteur. Le détecteur est un multicompteur bidimensionnel constitué de 128×128 cellules de $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$. Il permet de visualiser la forme et l'emplacement du faisceau réfléchi. L'alignement de l'échantillon est effectué dans un premier temps, grâce à un laser centré sur le faisceau. La position exacte de l'échantillon, permettant de recueillir le maximum d'intensité réfléchie, est affinée par la réalisation de "scans" sur les moteurs pas à pas effectués à l'aide d'un faisceau blanc. Les longueurs d'onde accessibles sur ce réflectomètre sont comprises entre 3.5 et 25 Å et la réflectivité minimale mesurable est de 1.10^{-5} .

Le réflectomètre EROS (Etude par Réflectivité de l'Organisation des Surfaces, figure 3.7b) est plus adapté à l'étude des surfaces solides. Son principe est globalement le même que celui de DESIR. Il dispose d'un collimateur plus long, ce qui permet d'obtenir une meilleure résolution et des fentes dont l'ouverture maximale est plus grande. La différence principale se situe au niveau du détecteur, simple, sur EROS. L'efficacité du détecteur bidimensionnel de DESIR est d'environ 25%, celle du détecteur simple de 90%. En conséquence, les temps de comptage sont plus courts sur le réflectomètre EROS. Les longueurs d'onde accessibles sont comprises entre 2.5 et 25 Å et la réflectivité minimale mesurable est de 5.10^{-6} . Cette valeur est plus basse que sur DESIR grâce à une meilleure protection permettant de réduire le bruit de fond.



(a)



(b)

FIG. 3.7 – Réflectomètres à temps de vol : (a) DESIR (guide G5 bis) et (b) EROS (guide G3 bis), Laboratoire Léon Brillouin, réacteur Orphée [82].)

CHAPITRE IV

Chapitre 4

Caractérisation des mélanges critiques

Pour aborder l'étude de l'adsorption critique, il est indispensable de disposer des coordonnées critiques précises de chaque mélange étudié. D'autre part, certains paramètres intervenant dans le profil d'adsorption critique, comme l'amplitude de la longueur de corrélation et l'amplitude de la courbe de coexistence, peuvent être mesurés indépendamment. Les paramètres de la littérature sont très variables car ils ont pu être déterminés suivant des montages expérimentaux et des principes de mesure différents. Ainsi, pour obtenir des valeurs cohérentes, nous avons déterminé ces paramètres en utilisant les mêmes montages expérimentaux et selon les mêmes principes de mesure, pour les trois mélanges étudiés. Seule la courbe de coexistence du mélange méthanol-cyclohexane deutéré n'a pas été déterminée pendant cette thèse étant donné que celle-ci avait déjà été mesurée dans le laboratoire précisément, avec le montage que nous avons utilisé, en 1985 par Houessou et al [83].

4.1 Préparation des échantillons

Nous décrivons dans cette partie la préparation des mélanges à la composition critique. La présence d'impuretés telles que l'eau est très importante dans le cas des mélanges méthanol-cyclohexane [84]. La grande solubilité de l'eau dans le méthanol peut induire une modification des coordonnées critiques (température et composition) et des amplitudes des lois critiques. L'interface est également affectée, les impuretés ayant tendance à s'y concentrer. Nous utilisons une enceinte close (boîte à gant de type GLOVE BAG) saturée par un flux continu d'azote qui permet la préparation des échantillons à l'abri de toute source d'humidité. Les échantillons sont préparés par pesée sans purification supplémentaire des constituants. Le cyclohexane et le méthanol hydrogénés sont des produits Merck avec pureté de 99.8%, le perfluorohexane et le n-hexane proviennent de chez Aldrich, avec une pureté de 99 + % et 99% respectivement. Le

Molécule	M (g)	ρ (g/cm ³)
C_6H_{12}	84.16	0.7740
C_6D_{12}	96.25	0.8872*
CH_3OH	32.04	0.7913
CD_3OD	36.07	0.8848**
C_6F_{14}	338.04	1.6995
C_6H_{12}	86.18	0.6603

TAB. 4.1 – Quelques données physiques des différents constituants utilisés pour la préparation des mélanges critiques à température ambiante : la masse moléculaire M et la densité ρ (d'après [85], [83]*, [77]**).

cyclohexane et le méthanol deutéré sont des produits Eurisotop, purs à 99.8%. Quelques données physiques des différents constituants utilisés sont représentés dans la table 4.1.

4.2 Détermination des courbes de coexistence

4.2.1 Principe de la mesure

La détermination des courbes de coexistence est réalisée par la mesure des indices de chaque phase du mélange binaire démixé à différentes températures. Les mesures d'indices de réfraction sont effectuées à l'aide de la méthode du minimum de déviation [83]. Le principe de la méthode est d'envoyer un faisceau laser sur l'arête d'une cellule rectangulaire contenant le mélange étudié (figure 4.1). Par rotation de la cellule, le minimum de déviation du faisceau peut être déterminé et l'angle correspondant D_m peut être déduit des formules classiques de l'optique géométrique. L'indice de réfraction n est fonction de D_m , de l'angle entre deux faces adjacentes de la cellule ($A = 90^\circ$) et de l'indice de réfraction de l'eau n_{eau} du bain thermostaté :

$$n = n_{eau} \frac{\sin[(A + D_m)/2]}{\sin(A/2)} \quad (4.1)$$

Le contrôle de la température est assuré par l'immersion de la cellule dans un bain thermostaté avec une précision de $\pm 0.01K$.

4.2.2 Acquisition et traitement des données

Les mesures d'indices de réfraction ont été effectuées sur les mélanges perfluorohexane-hexane et méthanol deutéré-cyclohexane. La courbe de coexistence du mélange méthanol-cyclohexane deutéré a été déterminée par Houessou et al [83]. Au début de la mesure, on se place au dessus de la température critique de l'échantillon (en phase homogène). On descend ensuite la température par paliers progressifs jusqu'à observer la séparation de phase. On effectue les mesures pour les deux phases de l'échantillon.

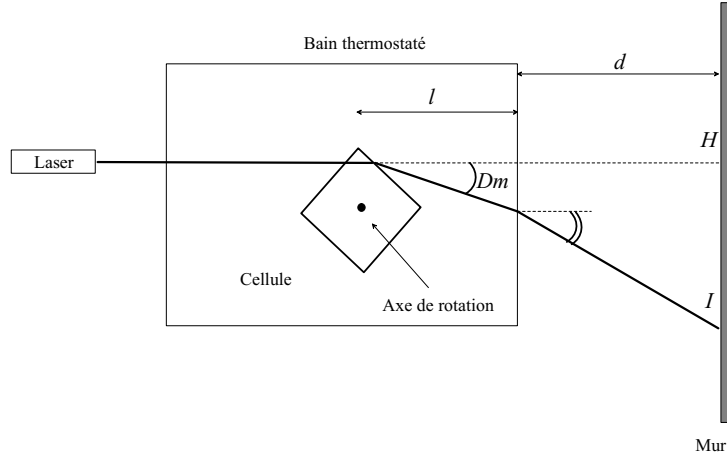


FIG. 4.1 – Schéma du montage de mesures des indices de réfraction par la méthode du minimum de déviation. Une règle graduée collée sur le mur permet de mesurer la distance HI correspondant à la déviation du faisceau laser.

Le paramètre de concentration habituellement utilisé dans la description des phénomènes critiques est la fraction volumique ϕ . Il nous faut donc pouvoir exprimer ce paramètre à partir de l'indice de réfraction. Cette expression est réalisée à l'aide de la formule de Lorentz-Lorenz qui s'exprime :

$$K = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3}(a_1 N_1 + a_2 N_2) \quad (4.2)$$

Les quantités a_1 et a_2 sont les polarisabilités des composants 1 et 2 du mélange. N_1 et N_2 désignent le nombre de molécules des composés 1 et 2 par unité de volume. En définissant les fractions volumiques des composés 1 et 2 par ϕ_1 et ϕ_2 , l'équation 4.2 peut être écrite :

$$K = K_1 \phi_1 + K_2 \phi_2 \quad (4.3)$$

avec $K_i = (n_i^2 - 1)/(n_i^2 + 2)$, $i = 1$ où 2 .

Sachant que $\phi_1 + \phi_2 = 1$, on peut établir une relation linéaire entre l'indice de réfraction et la fraction volumique d'un des composants du mélange :

$$\phi_1 = \frac{(K - K_2)}{(K_1 - K_2)} \quad (4.4)$$

La dépendance en température de l'indice de réfraction peut induire une déviation à la formule de Lorentz-Lorenz [86], ainsi une vérification de la validité de la formule doit être mise en oeuvre. La validité de l'équation 4.4 est vérifiée en mesurant l'indice du mélange homogène (pour une température supérieure à la température critique) pour différentes concentrations du mélange.

A-B	$C_6F_{14} - C_6H_{14}$	$CD_3OD - C_6H_{12}$	$CH_3OH - C_6D_{12}$
ϕ_c^A	0.470 ± 0.005	0.300 ± 0.005	0.282 ± 0.005
B_ϕ	0.96 ± 0.01	0.80 ± 0.01	0.713 ± 0.01
$T_c(^{\circ}C)$	22.58	50.80	42.00

TAB. 4.2 – Paramètres déduits de l'analyse des courbes de coexistence. Les températures critiques ne sont pas des valeurs absolues. Les valeurs pour le mélange méthanol-cyclohexane deutéré proviennent de la référence [83].

4.2.3 Détermination des paramètres critiques

A l'approche du point critique, le paramètre d'ordre ($\varphi = \phi - \phi_c$) adopte un comportement universel en fonction de la température réduite $t = (T - T_c)/T_c$:

$$\phi_{u(l)} = \phi_c \pm B_\phi t^\beta \quad (4.5)$$

Le signe \pm correspond à la phase supérieure (u) ou inférieure (l). B_ϕ désigne l'amplitude non universelle de la courbe de coexistence et β l'exposant universel qui vaut 0.325. Cette équation va nous permettre d'analyser les courbes de coexistences déduites des mesures d'indice de réfraction.

La figure 4.2 montre les courbes de coexistence en coordonnées (ϕ, T) . La conversion est obtenue grâce aux mesures d'indice des mélanges en phase homogène en fonction de la concentration. Les ajustements par 4.5 sont effectués en fixant uniquement l'exposant $\beta = 0.325$, les autres paramètres (B_ϕ, ϕ_c, T_c) étant laissés libres. Les paramètres obtenus sont reportés dans la table 4.2.

Ces mesures nous permettent donc, d'une part, d'avoir une estimation précise de la composition critique pour chaque mélange et d'autre part, de disposer d'une détermination indépendante de l'amplitude B_ϕ de la courbe de coexistence, grandeur qui intervient dans le profil d'adsorption critique.

4.3 Mesure des longueurs de corrélation

La longueur de corrélation gouverne le profil d'adsorption critique. Il apparaît donc essentiel de pouvoir déterminer ce paramètre indépendamment des mesures de réflectivité de neutrons, et ce, pour chaque système étudié. La technique de diffusion dynamique de lumière permet de réaliser cette mesure. La viscosité du mélange qui intervient dans l'expression de la longueur de corrélation en fonction du coefficient de diffusion, présente une anomalie à l'approche du point critique qu'il faut également déterminer. Cette section est consacrée à la description des techniques de diffusion dynamique de lumière et de viscosimétrie mises en oeuvre et à la présentation des valeurs de longueurs de corrélation obtenues pour les trois mélanges étudiés.

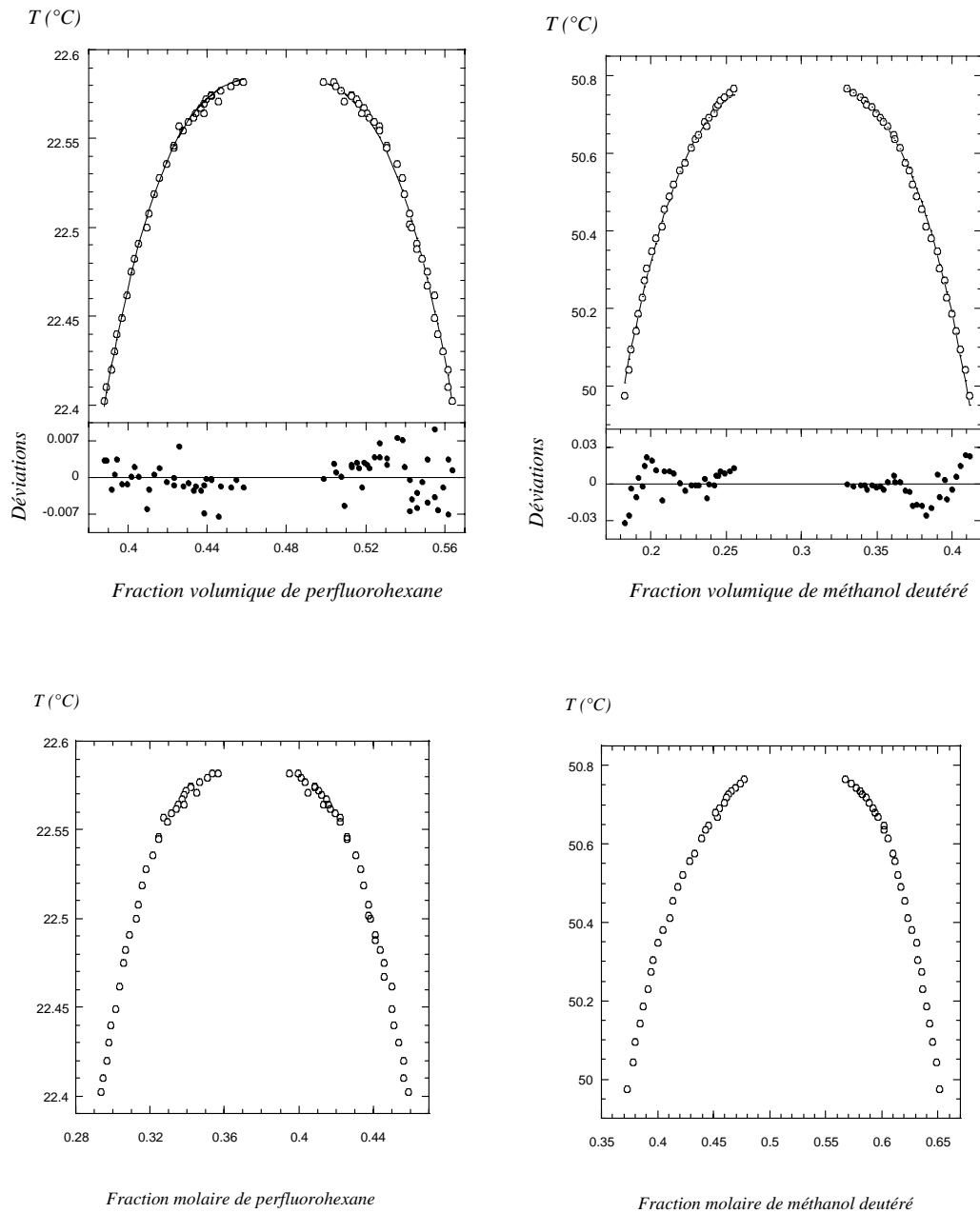


FIG. 4.2 – Courbes de coexistences déduites des mesures d'indices de réfraction pour les mélanges perfluorohexane-hexane (à gauche) et méthanol deutéré cyclohexane (à droite) en fraction volumique (en haut) et en fraction molaire (en bas). Les ajustements sont réalisés à partir de l'équation 4.5. Les déviations sont les écarts entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales.

4.3.1 Origine de la diffusion

Le phénomène de diffusion de lumière par les fluctuations critiques de concentration est bien connu d'un point de vue théorique [87]. Nous n'allons pas ici le décrire dans le détail mais nous contenter d'en donner les grandes lignes. Lorsqu'un milieu diffusant est éclairé, chaque élément de volume renvoie dans toutes les directions une partie de la lumière incidente. Le mécanisme de cette réémission est le fait de l'interaction du champ électrique de l'onde lumineuse incidente avec les éléments constituant le matériau illuminé. Cette interaction induit localement une polarisation oscillante. Il se crée une multitude de sources lumineuses au sein du matériau qui vont réémettre avec une longueur d'onde proche de celle de l'éclairement incident. Ainsi, un milieu dense dont l'indice de réfraction est parfaitement homogène ne diffuse pas la lumière. Or l'expérience prouve le contraire et on montre que l'origine de cette diffusion provient de la présence d'hétérogénéités de l'indice de réfraction du milieu condensé. Ces hétérogénéités d'indice sont principalement dues, dans le cas des mélanges binaires, aux fluctuations de concentration.

On peut tenter de donner une image physique de ce phénomène de fluctuations de densité en admettant que les molécules du fluide sont regroupées en domaines sphériques, de densité différente de la densité moyenne, de volume moyen $v_c \sim \frac{4}{3}\pi\xi^3$, où ξ est la longueur de corrélation du mélange et dont la durée de vie moyenne est le temps de corrélation τ . A l'approche du point critique, la taille et la durée de vie de ces objets sont de plus en plus grands et entraînent la diffusion de plus en plus importante de la lumière traversant le fluide.

La longueur de corrélation peut être déterminée à partir de la répartition angulaire de l'intensité diffusée. Cette détermination est effectuée à partir de mesures de diffusion statique de la lumière qui permet d'analyser la fonction de corrélation spatiale des fluctuations de concentrations. L'inconvénient majeur de ce type de détermination est qu'elle nécessite de se rapprocher suffisamment près de la température critique du mélange étudié, ce qui conduit en général à des imprécisions sur les résultats. Ainsi, les valeurs disponibles dans la littérature présentent une grande dispersion. On peut citer le cas du mélange méthanol-cyclohexane pour lequel les valeurs de ξ_0 déterminées par des mesures de diffusion statique de la lumière varient entre 2.2\AA et 3.6\AA .

Cette longueur de corrélation peut aussi être déterminée à partir du coefficient de diffusion des objets diffusants, défini selon un modèle hydrodynamique. Il est formulé [88] dans le cas des mélanges binaires par application de la relation d'Einstein-Stokes selon :

$$D = \frac{kT}{R\eta\xi} \quad (4.6)$$

Le coefficient de diffusion est déterminé suivant l'analyse du spectre de l'intensité diffusée accessible par des mesures de diffusion dynamique de la lumière par lesquelles on étudie les corrélations temporelles des fluctuations de concentrations. C'est ce type d'étude que nous avons menée car elle présente l'avantage de pouvoir effectuer les mesures dans une gamme de températures éloignée de la température critique du mélange, ce qui permet d'améliorer la précision de la

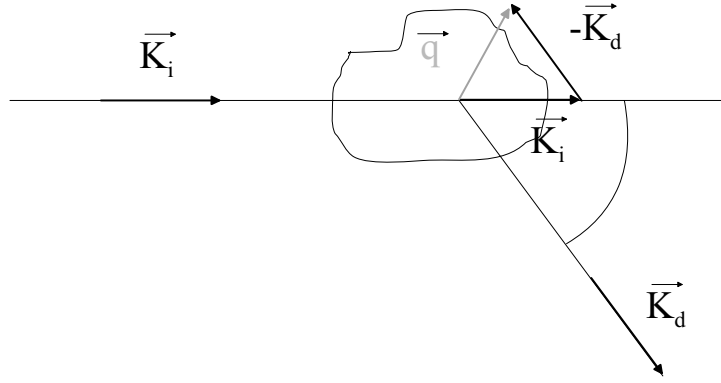


FIG. 4.3 – Schéma du principe de la diffusion de lumière en fonction de la direction d'observation.

détermination du ξ_0 .

4.3.2 Principe et montage de l'expérience

Dans une expérience de diffusion de lumière, l'analyse de l'intensité diffusée est fonction de la géométrie. L'intensité diffusée est définie par le vecteur de diffusion \vec{q} :

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d \quad (4.7)$$

\vec{k}_i et \vec{k}_d sont respectivement les vecteurs d'onde de l'onde incidente et diffusée. Les vecteurs \vec{k}_i et \vec{k}_d sont de même norme ($k = 2\pi/\lambda$), et l'on peut exprimer le vecteur de diffusion en fonction de l'angle de diffusion θ qui définit la direction d'observation :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad (4.8)$$

$\lambda = \lambda_0/n_l(T)$ est ici la longueur d'onde de la lumière, λ_0 est la longueur d'onde de la lumière dans le vide et n_l l'indice de réfraction moyen du milieu. Ce principe est illustré sur la figure 4.3.

La fonction de corrélation mesurée s'exprime de manière générale comme :

$$\langle I(0)I(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int I(t)I(t+\tau)dt \quad (4.9)$$

T est le temps d'observation, $I(t)$ est l'intensité mesurée à l'instant t , et $I(t+\tau)$ à l'instant $t+\tau$.

La figure 4.4 illustre le montage expérimental permettant les mesures de diffusion de lumière. Un laser Argon (Coherent) est utilisé comme source pour le faisceau incident. Il est polarisé verticalement et toujours utilisé à une longueur d'onde de $\lambda = 514nm$. Le rayon incident est focalisé par une lentille convergente avant d'atteindre l'échantillon. Afin d'éliminer la réflexion par les

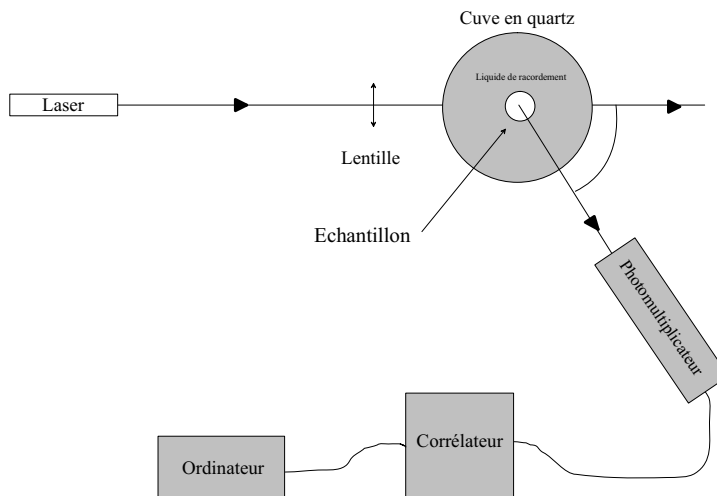


FIG. 4.4 – Montage de diffusion dynamique de la lumière du laboratoire

faces du tube contenant l'échantillon, celui-ci est placé au centre d'une cuve en quartz contenant de la décahydronaphtalène ($C_{10}H_8$) dont l'indice optique est proche du quartz. L'angle de détection peut varier entre 0 et 180°. L'intensité diffusée est mesurée par un photomultiplicateur, puis traitée par un corrélateur (Brookhaven) à 136 canaux. Le calcul de la fonction de corrélation se fait de manière discrète sur le temps d'échantillonnage sur les 128 premiers canaux. Les huit derniers canaux sont réservés à la mesure de la ligne de base $\langle I \rangle^2$. Ce montage permet la détection de la fonction de corrélation homodyne.

Les mélanges binaires à la composition critique sont préparés suivant le même protocole que pour les autres expériences décrites dans cette thèse (par pesée sous atmosphère d'Azote) et sont introduits dans des tubes de 13 mm (les cellules de mesures) préalablement nettoyés à l'acide nitrique, rincés abondamment à l'eau pure et séchés à l'étuve. La cellule de mesure est placée dans le porte échantillon thermostaté avec une précision de $\pm 0.01^\circ C$.

4.3.3 L'acquisition et le traitement des données

La fonction de corrélation se réduit dans le cas général à une exponentielle (diffusion d'un seul type de domaines monodisperses). Le dispositif utilisé est celui permettant une détection homodyne, c'est à dire que la fonction de corrélation que nous mesurons représente la corrélation de l'intensité diffusée à un instant t avec l'intensité diffusée à un instant $t = 0$. Pour une meilleure précision, on accumule plusieurs fonctions de corrélation pour différents temps d'échantillonnage. Elles sont additionnées et normalisées. La fonction de corrélation mesurée peut s'écrire :

$$\langle I_d(t)I_d(0) \rangle = \langle I_d \rangle^2 (1 + \alpha g(t)^2) \quad (4.10)$$

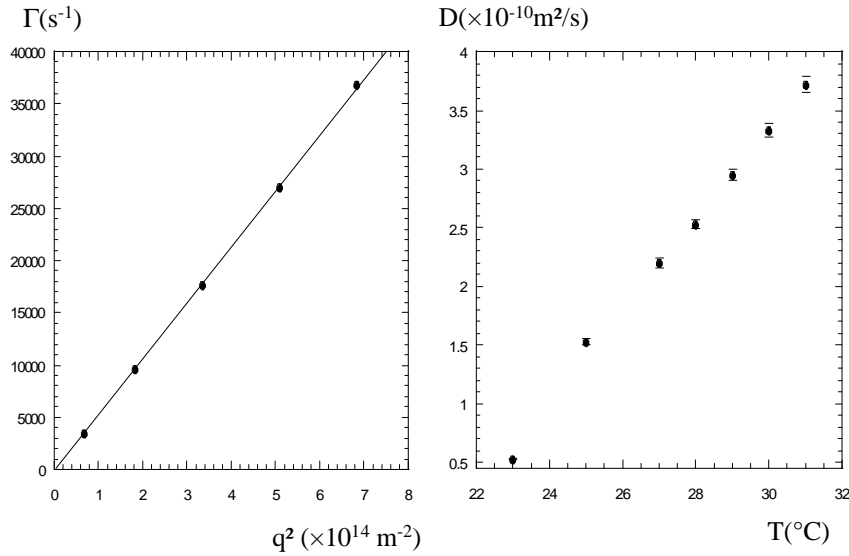


FIG. 4.5 – **(à gauche)** Taux de décroissance Γ extraits des ajustements par une monoexponentielle en fonction de q^2 pour le mélange perfluorohexane-hexane à une température de 23°C . La ligne continue représente l'ajustement par une droite passant par l'origine. **(à droite)** Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la température pour le mélange perfluorohexane-hexane. Le cas des deux autres mélanges méthanol deutéré-cyclohexane et méthanol-cyclohexane deutéré n'est pas représenté.

$g(t)$ est la fonction de corrélation temporelle des fluctuations de concentrations et est donc extraite par :

$$g(t) = B \left(\frac{\langle I_d(t) I_d(0) \rangle}{\langle I_d \rangle^2} - 1 \right)^{1/2} \quad (4.11)$$

et la valeur de B dépend de la géométrie de l'expérience. Pour un mélange binaire à l'approche du point critique, la fonction $g(t)$ est supposée suivre une décroissance monoexponentielle telle que :

$$g(t) = A e^{-\Gamma t} \quad (4.12)$$

où A est l'amplitude de l'intensité diffusée, Γ est le taux de décroissance. Le taux de décroissance Γ est relié au coefficient de diffusion, D , des objets diffusants par :

$$\Gamma = D q^2 \quad (4.13)$$

Pour une température fixée, un grand nombre de fonctions de corrélation est mesuré pour différents temps d'échantillonnage à différents angles d'observation, typiquement : $30^\circ, 50^\circ, 70^\circ, 90^\circ, 110^\circ$. Les fonctions de corrélation ainsi obtenues sont moyennées et traitées à

l'aide de l'équation 4.12. L'ajustement par la fonction exponentielle permet d'extraire le taux de décroissance Γ et de s'assurer que l'on observe un seul type de population diffusante. Les valeurs de Γ sont reportées en fonction du vecteur d'onde (équation 4.7). Cette représentation permet de vérifier la linéarité du taux de décroissance en fonction du carré du vecteur d'onde et d'obtenir une valeur plus précise du coefficient de diffusion D : la pente de la droite est le coefficient de diffusion D (équation 4.13).

Un exemple de cette représentation est donné sur la partie gauche de la figure 4.5 pour le mélange perfluorohexane-hexane à une température de $23^\circ C$. Cette procédure est recommencée pour différentes températures situées de 10° à $0.5^\circ C$ de la température critique. On obtient de cette façon différentes valeurs du coefficient de diffusion en fonction de la température pour les trois systèmes étudiés. Le cas du mélange perfluorohexane-hexane est reporté sur la partie droite de la figure 4.5.

4.3.4 Mesures de la viscosité

La viscosité de cisaillement d'un mélange binaire, qui intervient dans la formule du coefficient de diffusion (équation 4.6), présente une anomalie à l'approche du point critique [89]. Cette anomalie peut être décrite en fonction de la température réduite t par :

$$\eta = \eta_0^* t^{-y} \quad (4.14)$$

L'exposant y est universel et (théoriquement) égal à 0.04. Pour décrire η_0 en fonction de la température, on utilise couramment une loi d'Arrhénius :

$$\eta_0^* = \eta_0 e^{W/T} \quad (4.15)$$

W est l'énergie d'activation et T la température. La viscosité de cisaillement des mélanges binaires est déterminée à l'aide d'un viscosimètre capillaire dans lequel est introduit le mélange à la composition critique. Le viscosimètre est fixé sur un support rotatif et placé dans un bain thermostaté avec une précision de $\pm 0.01^\circ C$. La calibration du viscosimètre a été préalablement réalisée à l'aide d'éthanol Fluka d'une pureté supérieure à 99.5% . Le temps d'écoulement dans le capillaire est déterminé à partir d'un enregistrement vidéo. Les acquisitions en fonction de la température sont effectuées dans les mêmes gammes que pour les mesures de diffusion de lumière. Le calcul de la viscosité nécessite la connaissance de la masse volumique du mélange, qui est déterminée à l'aide de la formule suivante [89] :

$$\rho = \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho_1 + c_1(\rho_2 - \rho_1)} \quad (4.16)$$

ρ_1 et ρ_2 étant respectivement les masses volumiques des composés 1(2) et c_1 la fraction massique

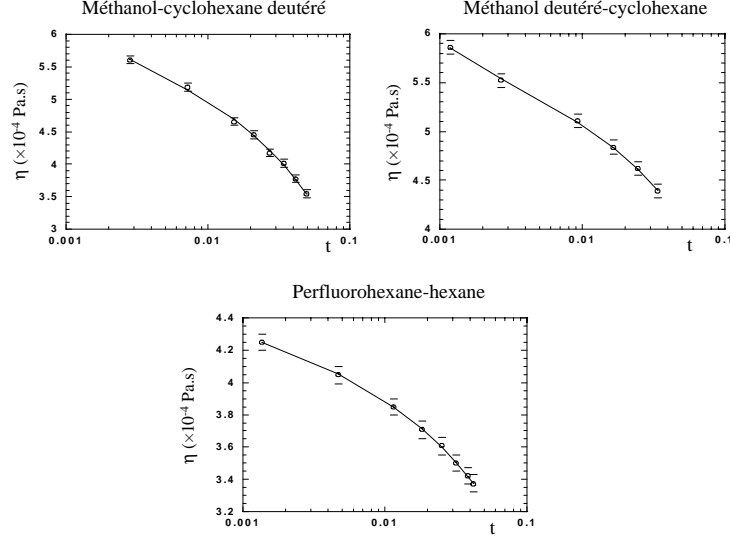


FIG. 4.6 – Evolution de la viscosité en fonction de la température réduite pour les trois systèmes critique. Les lignes continues représentent le meilleur ajustement par l'équation 4.17

1-2	$C_6F_{14} - C_6H_{14}$	$CD_3OD - C_6H_{12}$	$CH_3OH - C_6D_{12}$
$\eta_0(\mu Pa.s)$	19.50 ± 1.00	8.06 ± 0.50	0.33 ± 0.02
W(K)	839 ± 20	1298 ± 50	2279 ± 50

TAB. 4.3 – Paramètres déduits de l'ajustement des mesures de viscosité par l'équation 4.17.

critique du composé 1. Etant donnée la faible gamme de température explorée, les corrections dues aux variations de densités en fonction de la température n'ont pas été prises en compte dans le calcul. La figure 4.6 présente les mesures de viscosités pour les trois mélanges en fonction de la température. Les ajustements sont effectués par la relation déduite des équations 4.14 et 4.15 :

$$\eta = \eta_0 t^{-y} e^{W/T} \quad (4.17)$$

Les lignes continues représentent le meilleur ajustement obtenus en fixant uniquement l'exposant à sa valeur théorique égale à 0.04. Les résultats de ces ajustements sont répertoriés dans la table 4.3.

4.3.5 Le calcul de la longueur de corrélation

La relation exacte entre la longueur de corrélation et le coefficient de diffusion est encore actuellement une source d'interrogation. Comme nous l'avons déjà cité, cette relation s'exprime d'une manière générale selon :

$$\xi = \frac{kT}{R\eta D} \quad (4.18)$$

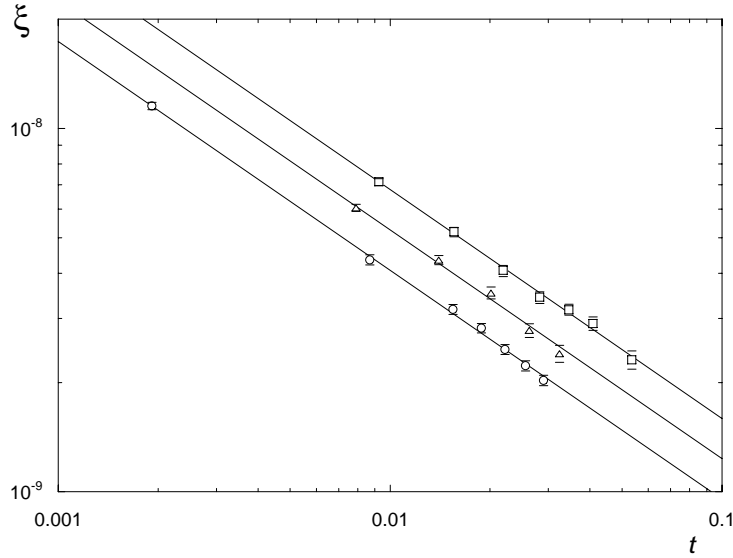


FIG. 4.7 – Longueurs de corrélation calculées à partir de l'équation 4.18 (avec $R = 5\pi$) en fonction de la température réduite t : (\circ) perfluorohexane-hexane, (Δ) méthanol deutéré-cyclohexane, (\square) le mélange méthanol-cyclohexane deutéré.

On trouve deux possibilités pour la valeur de R . Selon Kawasaki [88], dont le modèle est basé sur la description de la diffusion de billes sphériques, cette valeur est égale à 6π . Cette valeur est reconsidérée par Siggia et al. [90], qui, à partir d'un traitement issue de la théorie du groupe de renormalisation, proposent $R = 5\pi$. Cette formulation qui traduit la diffusion non plus de sphères mais de gouttes dans un liquide de même densité, est plus adaptée au cas d'un mélange binaire. Les valeurs de ξ ont donc été calculées en utilisant la constante $R = 5\pi$ et sont présentées pour les trois mélanges étudiés sur la figure 4.7. L'évolution de la longueur de corrélation en fonction de l'approche de la température critique est prévue par la loi d'échelle :

$$\xi = \xi_0 t^{-\nu} \quad (4.19)$$

L'ajustement des valeurs de ξ en fonction de la température réduite par cette équation permet la détermination de ξ_0 . Les ajustements (lignes continues sur la figure 4.7) sont réalisés en fixant l'exposant à sa valeur théorique de 0.63. Les valeurs d'amplitudes de la longueur de corrélation

ainsi obtenues sont :

$$\xi_0 = \begin{cases} 0.22 \pm 0.01nm & \text{pour le perfluorohexane-hexane} \\ 0.29 \pm 0.03nm & \text{pour le méthanol deutéré-cyclohexane} \\ 0.37 \pm 0.02 & \text{pour le méthanol-cyclohexane deutéré} \end{cases}$$

Comme nous l'avons déjà signalé, on peut observer une certaine dispersion des valeurs de ξ_0 déterminées par des mesures de diffusion statique de lumière. Néanmoins, on peut noter que nos valeurs sont cohérentes avec celle déterminée par Houessou et al. [83] (par des mesures de diffusion statique), pour le méthanol-cyclohexane deutéré égale à $0.36 \pm 0.03nm$ et celle déterminée par Sibille [77], pour le méthanol deutéré-cyclohexane, égale à $0.267nm$. Pour le cas du perfluorohexane-hexane, on trouve une valeur de l'amplitude de la longueur de corrélation déterminée par McLain et al. [91] à partir d'une étude aux rayons X, $\xi_0 = 0.26nm$.

CHAPITRE V

Chapitre 5

Etude de l'adsorption critique

5.1 Dispositif expérimental

5.1.1 La cellule de mesure et le thermostat

Une cellule adaptée aux expériences prévues doit répondre à de nombreuses contraintes : elle doit être hermétiquement étanche et chimiquement inerte. Elle doit être longue pour éviter l'effet des ménisques mais doit pouvoir s'insérer dans un thermostat massif (pour que le contrôle de la température soit assez précis) qui doit pouvoir être placé dans l'espace restreint disponible sur le réflectomètre. Il est par ailleurs indispensable de pouvoir contrôler l'état du mélange in-situ. Une mesure de turbidité permet ce contrôle, si l'épaisseur traversée n'est ni trop petite (sensibilité insuffisante), ni trop grande (extinction totale avant la démixtion). Un chemin optique de 2cm environ convient. Nous avons fait réaliser deux cellules en quartz assemblé par adhérence moléculaire de 200mm de long sur 20mm de large (dimension intérieure). Le fond de la cellule n'est pas plat mais est creusé d'une tranchée transversale permettant le passage d'un faisceau laser tout en limitant la quantité de liquide nécessaire. Elle est fermée par un robinet rotafllo (teflon sur verre) qui assure une bonne étanchéité, tout en permettant des vidanges et des remplissages aisés. La réalisation a été effectuée par Hellma avec beaucoup de difficultés. Cette cellule est placée dans un thermostat en dural aux parois de 30 mm d'épaisseur. Une semelle de cuivre électrolytique a été usinée pour assurer l'alignement de la cuve et sa thermalisation. Des fenêtres en KaptonTM de 25 microns d'épaisseur permettent le passage du faisceau de neutrons, ce matériau étant totalement transparent pour les neutrons. L'espace vide restant dans le thermostat est comblé par de la mousse isolante et l'ensemble de celui-ci est recouvert d'isolant. Quatre résistances de 50 Ω fonctionnant sur 110 V et délivrant une puissance maximale de chauffage d'environ 400 W sont fixées sur les côtés extérieurs du thermostat, à hauteur de la cellule. Une sonde de platine insérée dans une des parois du thermostat constitue le début de la chaîne de régulation. Celle-ci comprend un système PID (ATNETM) qui délivre un courant régulé utilisé pour commander le signal de chauffe. Pour se prémunir contre la condensation sur le plafond de la cellule, deux

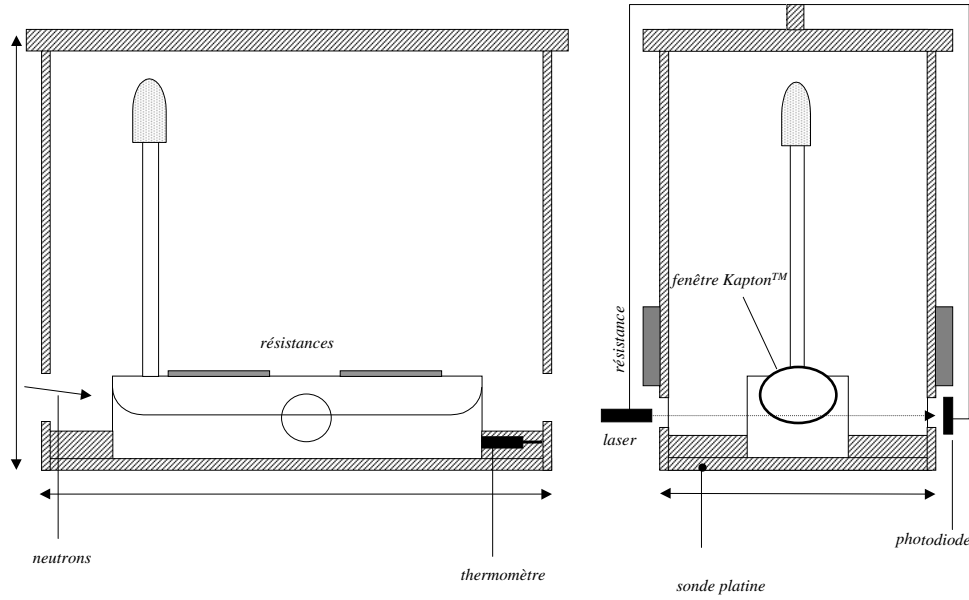


FIG. 5.1 – Schéma du thermostat et de la cellule utilisés pour l'étude de l'adsorption critique. La représentation de gauche est la coupe vue de côté, celle de droite, la coupe vue de face.

résistances chauffantes plates sont collées directement sur celle-ci. La température est mesurée par un thermomètre à quartz inséré dans le cuivre le plus près possible de la cellule. Le signal de température est enregistré en permanence sur un traceur papier. L'ensemble du système de régulation est piloté par un ordinateur qui permet de programmer les changements et les pas de température. Les mesures effectuées avec le mélange perfluorohexane-hexane, dont la température critique égale à $\sim 22.60^\circ\text{C}$, nécessitent une régulation sous la température ambiante. Le thermostat est alors posé sur une semelle en cuivre reliée à un thermostat à eau dont la consigne de température est fixée à 10°C .

La mesure de turbidité est effectuée à l'aide d'un laser pouvant être finement réglé et d'une photodiode fixée en vis à vis sur un étrier. L'ensemble est positionné sur le couvercle du thermostat, une translation verticale permettant le réglage. Le signal de la photodiode est enregistré en permanence sur le traceur papier en parallèle du signal de température.

5.1.2 Résolution angulaire

La résolution de l'appareillage, qui dépend de l'incertitude sur l'angle d'incidence $\delta\theta/\theta_0$ et de l'erreur sur la longueur d'onde $\delta\lambda$, doit être prise en compte dans le calcul de la réflectivité. Elle s'exprime selon :

$$\Delta\lambda = \delta\lambda + \lambda \times \frac{\delta\theta}{\theta_0}$$

L'incertitude sur la longueur d'onde dépend des caractéristiques de l'instrument sur lequel l'expérience est menée, en fonction notamment de la largeur des fentes utilisées. Cependant, lors d'une expérience de temps de vol, cette incertitude est constante et souvent négligeable. La résolution est principalement dominée par la divergence angulaire du faisceau de neutrons qui induit une imprécision sur la valeur de l'angle d'incidence. Cependant, l'angle étant fixé, l'éclairement de l'échantillon ne varie pas et $\delta\theta$ est constant.

La résolution peut être décrite par une fonction gaussienne de largeur $\Delta\lambda$, calculée de manière discrète :

$$f_{rés}(\lambda, \lambda_i) = \exp \left\{ - \left(\frac{(\lambda - \lambda_i)}{\Delta\lambda} \right)^2 \right\}$$

où l'indice i désigne les points voisins. La correction de la résolution est donc effectuée à l'aide de la fonction $f_{rés}$ selon :

$$R_{calc}(\lambda) = \frac{\sum_i R_0(\lambda_i) \times f_{rés}(\lambda, \lambda_i)}{\sum_i f_{rés}(\lambda, \lambda_i)} \quad (5.1)$$

où R_0 désigne la réflectivité non corrigée de la résolution. Le principal effet de la résolution est d'arrondir la forme de la courbe de réflectivité, en particulier au voisinage du plateau de réflexion totale.

5.1.3 Mesure de turbidité optique

L'étude de l'adsorption critique nécessite de se rapprocher par palier, le plus près possible de la température critique du mélange. Un moyen simple de contrôler cette approche est de mesurer la turbidité τ du mélange. A l'approche du point critique d'un mélange binaire, les fluctuations de concentrations deviennent importantes et entraînent le phénomène d'opalescence critique, correspondant à une forte diffusion de la lumière visible. La turbidité est mesurée en faisant passer un faisceau laser au travers d'une certaine épaisseur L du milieu. Le rapport de l'intensité transmise I_{tr} sur l'intensité incidente I_0 est relié à la turbidité τ [83] selon :

$$\tau = -\frac{1}{L} \ln \left(\frac{I_{tr}}{I_0} \right) \quad (5.2)$$

Dans le cas d'un mélange binaire, la fonction de corrélation des fluctuations de concentrations est décrite par la fonction d'Orstein-Zernicke, en négligeant la correction proposée par Fisher [92] ($\eta = 0$). L'intégration dans toutes les directions de l'espace de cette fonction, pondérée par l'indicatrice de diffusion d'un dipole oscillant, permet de relier τ aux caractéristiques du mélange selon :

$$\tau = \tau_0(1 + t)t^{-\gamma}G(X) + \tau_B \quad (5.3)$$

où t est la température réduite. La fonction $G(X)$ tient compte des termes d'interférences qui apparaissent lorsque la longueur de corrélation devient de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière visible. En définissant le vecteur d'onde $k = 2\pi n\sqrt{2}/\lambda_0$, n étant l'indice de réfraction

moyen et λ_0 la longueur d'onde dans le vide de la lumière utilisée, et en posant $X = (k\xi)^2$, $G(X)$ s'écrit comme :

$$G(X) = \frac{2X^2 + 2X + 1}{X^3} \ln(1 + 2X) - \frac{2(1 + X)}{X^2} \quad (5.4)$$

Le comportement asymptotique de la fonction $G(X)$ est :

$$G(X) = \begin{cases} 8/3 & \text{pour } k\xi \ll 1 \\ \ln(X)/X & \text{pour } k\xi \gg 1 \end{cases}$$

et permet de définir le comportement asymptotique de τ :

$$\tau = \begin{cases} t^{-\gamma} & \text{pour } t \rightarrow \infty \\ \ln(t) & \text{pour } t \rightarrow 0 \end{cases}$$

La turbidité diverge donc lorsque $T \rightarrow T_c$, et entraîne d'après l'équation 5.2 une diminution de l'intensité lumineuse transmise par le mélange jusqu'à une valeur nulle en $T = T_C$

5.1.4 Les mesures de transmission

L'atténuation du faisceau de neutrons par les ménisques du liquide constitue le principal artefact de l'expérience. Aucune solution technique n'a été trouvée pour empêcher la formation des ménisques et l'atténuation doit être quantifiée de façon à pouvoir corriger son influence lors de l'analyse des résultats. On a donc effectué des mesures de transmission de neutrons à travers une certaine épaisseur du ménisque du liquide, en modifiant la hauteur de l'échantillon en fonction de la position du faisceau réfléchi. La transmission est le rapport de l'intensité transmise par le liquide I_{tr} et de l'intensité incidente I_0 et s'exprime comme :

$$\frac{I_{tr}(\lambda)}{I_0} = e^{-\tau \cdot l} \quad (5.5)$$

l est l'épaisseur de ménisque traversée par le faisceau de neutrons et τ est l'atténuation subie par diffusion des neutrons dans tout l'espace. La figure 5.2 présente le résultat de ces mesures pour les trois mélanges étudiés. Ces mesures correspondent à une position où environ 30% de l'intensité incidente est récupérée.

Ces mesures de transmission montrent que l'atténuation est indépendante de la température. L'origine de la diffusion ne peut donc être reliée aux fluctuations de concentration critiques. La diffusion de neutrons étant isotrope, le paramètre d'atténuation τ est exprimé par intégration dans toutes les directions de l'espace, de la fonction de diffusion d'Orstein-Zernicke. Cette intégration se simplifie dans le cas d'un rayonnement neutronique et permet d'obtenir :

$$\tau = \lambda^2 \cdot \ln(1 + \Lambda^2/\lambda^2) + \tilde{C}$$

La longueur caractéristique Λ n'est pas la longueur de corrélation ξ , mais une longueur décrivant la partie courte portée de la fonction de corrélation. \tilde{C} comprend les termes constants de diffusion incohérente et de bruit de fond. Les mesures de transmission peuvent donc être analysées par la fonction :

$$\frac{I_{tr}}{I_0} = e^{(-l \cdot (\lambda^2 \ln(1 + \Lambda^2/\lambda^2) + \tilde{C}))} \quad (5.6)$$

Les données de transmission sont très bien ajustées par l'équation 5.6 qui permet de calculer la longueur caractéristique Λ pour les trois mélanges étudiés, soit :

$$\Lambda = \begin{cases} 0.48 \pm 0.05 \text{ nm} & \text{pour le perfluorohexane-hexane} \\ 1.82 \pm 0.05 \text{ nm} & \text{pour le méthanol deutéré-cyclohexane} \\ 1.14 \pm 0.05 \text{ nm} & \text{pour le méthanol-cyclohexane deutéré} \end{cases}$$

L'effet de l'atténuation est donc beaucoup moins marqué sur le mélange perfluorohexane-hexane que sur les mélanges méthanol-cyclohexane. Cet effet est provoqué par un phénomène de diffusion provenant d'un contraste d'indice élevé entre les molécules constituant les différents mélanges.

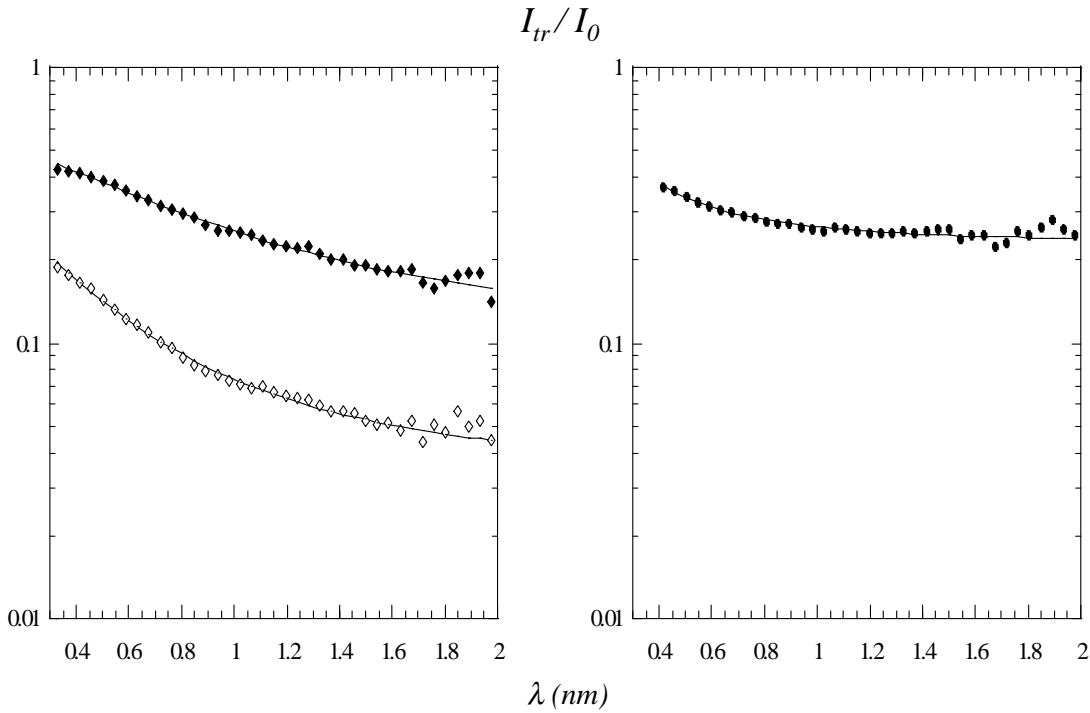


FIG. 5.2 – Mesures de transmission de neutrons à travers le ménisque du liquide, à gauche pour les mélanges méthanol deutéré-cyclohexane (symboles vides) et méthanol-cyclohexane deutéré (symboles pleins) et à droite pour le mélange perfluorohexane-hexane. Les lignes continues représentent les ajustements réalisés par l'équation 5.6.

Celui-ci est en effet beaucoup plus important dans le cas des mélanges méthanol-cyclohexane du fait de la deutération d'un des composés.

5.2 Mesure des spectres de réflectivité

5.2.1 La préparation des échantillons

La préparation des mélanges critiques nécessite certaines précautions pour éviter au maximum la présence d'impuretés. Les mélanges critiques sont donc préparés sous atmosphère contrôlée. D'autre part, pour limiter les incertitudes sur les concentrations critiques des mélanges, une préparation par pesée est indispensable. Cependant, le poids de la cellule de mesure rend impossible une préparation directe sur une balance de précision. La préparation des échantillons se fait donc en deux étapes. La pesée des constituants du mélange est réalisée dans un flacon, qui est ensuite transféré dans une deuxième enceinte, également sous atmosphère contrôlée, munie d'un système de chauffage. L'échantillon est porté dans sa phase homogène à une température supérieure à sa température critique et peut être ainsi transmis sans perte de précision sur la concentration dans la cellule de mesure. Pour chaque mélange étudié, nous préparons deux cellules de mesure à la même composition critique, à partir d'un grand volume de solution initiale. Ceci permet de pouvoir changer rapidement d'échantillon en cas de doute sur l'évolution de celui-ci au cours de la mesure ou éventuellement de problèmes techniques.

5.2.2 Résultats obtenus pour le mélange C_6F_{14} - C_6H_{14}

Les mesures ont été réalisées sur le spectromètre DESIR du laboratoire Léon Brillouin à Saclay selon la technique du temps de vol. La concentration critique du mélange perfluorohexane-hexane a été déterminée avec précision à l'aide de la courbe de coexistence et est égale à 0.47 en fraction volumique de perfluorohexane. La température critique mesurée est de $22.58^\circ C$. L'angle d'incidence est fixé à $\theta_0 = 0.6^\circ$, ce qui permet d'obtenir le seuil de réflexion totale aux alentours de 17\AA .

Neuf spectres ont été obtenus et sont présentés sur la figure 5.3. Ces spectres ont été acquis à partir du même échantillon, en se rapprochant progressivement et continûment le plus près possible de la température critique. La mesure de turbidité effectuée en parallèle permettant de contrôler cette approche. Chaque spectre a été compté pendant trois heures.

On constate que le niveau de réflexion totale (de l'ordre de 0.6) est très satisfaisant. Ce niveau peut être en effet comparé aux expériences de Sibille [77] sur le mélange méthanol deutéré-cyclohexane, pour lesquelles un niveau de l'ordre de 0.2 était obtenu, avec cependant une cuve plus longue ($300mm$) que celle utilisée ici ($200mm$). Il semble donc que l'influence de l'atténuation provoquée par les ménisques du liquide, mise en évidence par Sibille [77], soit beaucoup moins importante dans le cas du mélange perfluorohexane-hexane. On peut également

remarquer, par comparaison avec la simulation présentée figure 3.3 (section 3.2.2 chapitre 3), que l'évolution des courbes de réflectivité à l'approche du point critique est celle attendue. La singularité prédite dans le cas d'un potentiel répulsif, se traduisant par l'extension du plateau de réflexion totale, apparaît clairement sur cette série de spectres. D'autre part, il est important de signaler que ce mélange présente une grande stabilité chimique. En effet, malgré les temps de mesures importants, on ne constate aucune évolution de la concentration de l'échantillon dans le temps, qui se traduirait par une modification de la position de la longueur d'onde critique et induirait un décalage des courbes de réflectivité.

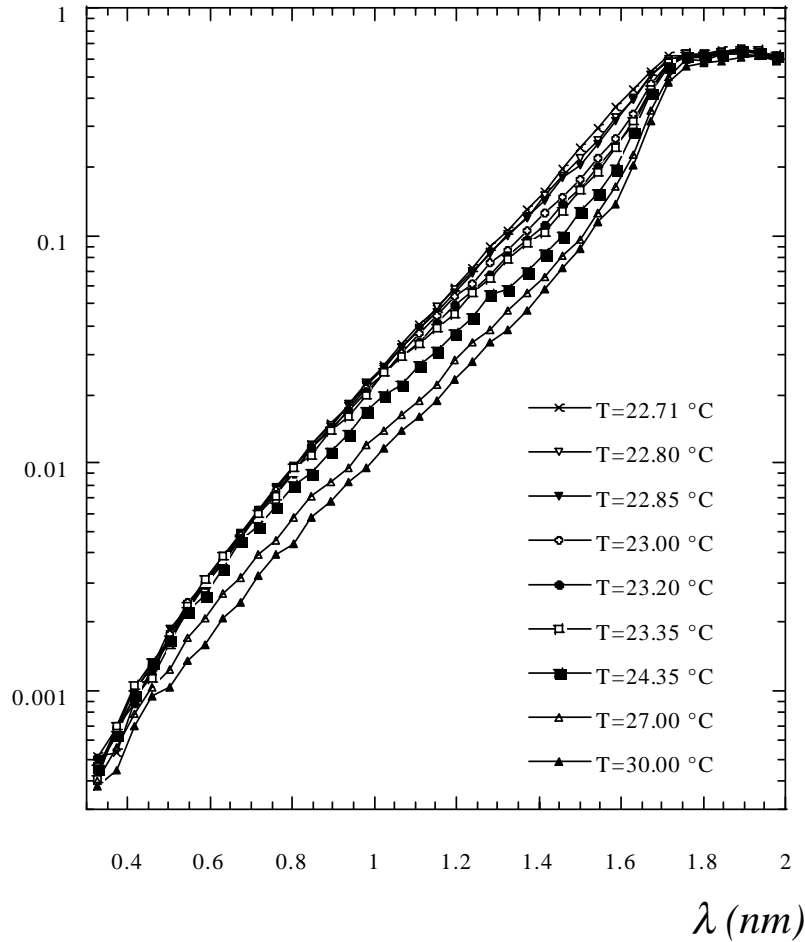
R 

FIG. 5.3 – Spectres de réflectivité obtenus sur la surface libre du mélange perfluorohexane-hexane. La température critique estimée par les mesures de turbidité est $\sim 22.60^\circ\text{C}$. L'angle d'incidence est de $\theta = 0.6^\circ$. La singularité caractéristique attendue est clairement visible à l'approche du seuil de réflexion totale.

5.2.3 Résultats obtenus sur le mélange $\text{CD}_3\text{OD}-\text{C}_6\text{H}_{12}$

La même expérience a pu être effectuée sur le mélange méthanol deutéré-cyclohexane impliquant également un potentiel répulsif. Cette série de mesures a été effectuée à la suite de la précédente sur le réflectomètre DESIR. La concentration critique calculée à partir de la détermination de la courbe de coexistence indique une fraction volumique critique en méthanol

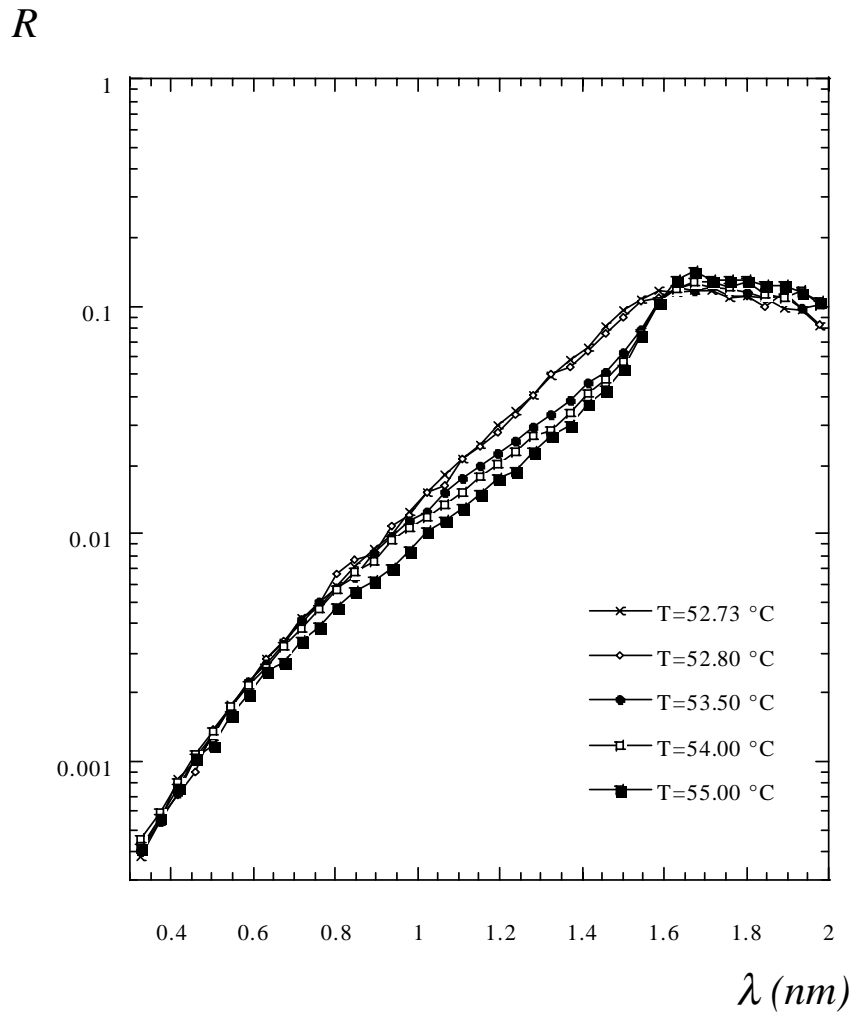


FIG. 5.4 – Spectres de réflectivité obtenus sur la surface libre du mélange méthanol deutéré-cyclohexane. La température critique estimée par les mesures de turbidité est $\sim 52.50^\circ\text{C}$. L'angle d'incidence est de $\theta = 0.6^\circ$. Malgré la forte atténuation du plateau de réflexion totale, la singularité caractéristique attendue est nettement visible à l'approche du seuil de réflexion totale.

deutéree de 0.30. La température critique estimée par les mesures d'indice de réfraction est de $50.80^{\circ}C$. L'angle d'incidence, $\theta_0 = 0.6^{\circ}$, porte la longueur d'onde critique à 16\AA .

Les mesures sur ce mélange sont beaucoup plus délicates que dans le cas précédent. Nous pouvons en effet constater une évolution de la composition du mélange dans le temps. Cette évolution de la composition du mélange provient soit, de l'accumulation d'impuretés à l'interface, soit de l'évaporation progressive d'un des composés du mélange. Il s'agit sans doute de la combinaison de ces deux effets, provoquée par la grande solubilité de l'eau dans le méthanol et par le fait que la température critique du mélange soit relativement élevée. Après plusieurs tentatives infructueuses, la solution pour obtenir une série de spectres satisfaisante est de limiter la durée de l'expérience, en réduisant le nombre de températures. Cette procédure a permis l'acquisition de cinq spectres présentés figure 5.4.

On constate un faible niveau du plateau de réflexion totale, provenant de l'atténuation du faisceau par les ménisques du liquide. On peut remarquer également un léger décalage en longueur d'onde entre les spectres, provenant vraisemblablement d'une petite modification de la composition du mélange. Néanmoins, ce décalage est faible et la singularité attendue est nettement visible à l'approche de la réflexion totale. L'effet d'extension du plateau de réflexion totale semble même quantitativement plus marqué que dans le cas du mélange perfluorohexane-hexane. Cette différence est cependant attendue d'après les simulations (figure 3.3, section 3.2.2 chapitre 3) étant donné que la différence d'indices neutroniques des composés du mélange est plus grande pour le méthanol deutéré-cyclohexane. Ce résultat est encourageant bien que la forte atténuation du niveau de réflexion totale implique de tenir compte de "l'effet de ménisque" dans l'analyse des spectres. Une dernière remarque concerne la température critique estimée à partir des mesures de turbidité $T_c \sim 52.50^{\circ}C$, supérieure à celle déterminée par la mesure des indices de réfraction, qui traduit la sensibilité du mélange à la présence d'impuretés. Cependant, cet effet est difficilement quantifiable lors de l'analyse et peut être négligé par le fait que l'on travaille en températures réduites.

5.2.4 Résultats obtenus sur le mélange $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_6\text{D}_{12}$

Afin d'étudier le cas d'un potentiel attractif, des mesures de réflectivité de neutrons sur la surface libre du mélange méthanol-cyclohexane deutéré ont également été effectuées. Une détermination précise de la courbe de coexistence de ce mélange [83] permet d'avoir accès aux coordonnées critiques. Le mélange est donc préparé pour une fraction volumique en méthanol égale à 0.282. Ce mélange permet de travailler à un angle d'incidence supérieur à celui fixé pour les autres mélanges, tout en restant dans un domaine de longueur d'onde où l'intensité reste suffisante. θ_0 est donc fixé à 0.9° et conduit à $\lambda_c \sim 15 \text{ \AA}$.

Là encore la présence de méthanol peut induire une certaine instabilité chimique du mélange et nous oblige à limiter la durée globale de l'acquisition. Cependant, étant donné la valeur plus élevée de l'angle d'incidence, il est possible de diminuer les temps de comptage tout en gardant une statistique équivalente. Ainsi, une série de huit spectres a pu être collectée (figure 5.5). Aucun décalage des spectres en longueur d'onde n'est visible sur cette série. De plus, le niveau de réflexion totale est tout à fait satisfaisant et le plateau est raisonnablement plat, ce qui indique que le phénomène d'atténuation se fait moins sentir. Le fait que l'atténuation soit moins importante pour ce mélange est néanmoins attendue étant donné qu'il est composé de deux fois moins d'atomes d'hydrogènes (l'atome le plus diffusant et absorbant) que lors de la deutération inverse. D'autre part, la pseudo-discontinuité prédite par Dietrich et Schack [79] (figure 3.4, section 3.2.2 chapitre 3) lorsque $T \rightarrow T_c$ apparaît nettement au bord du plateau de réflexion totale.

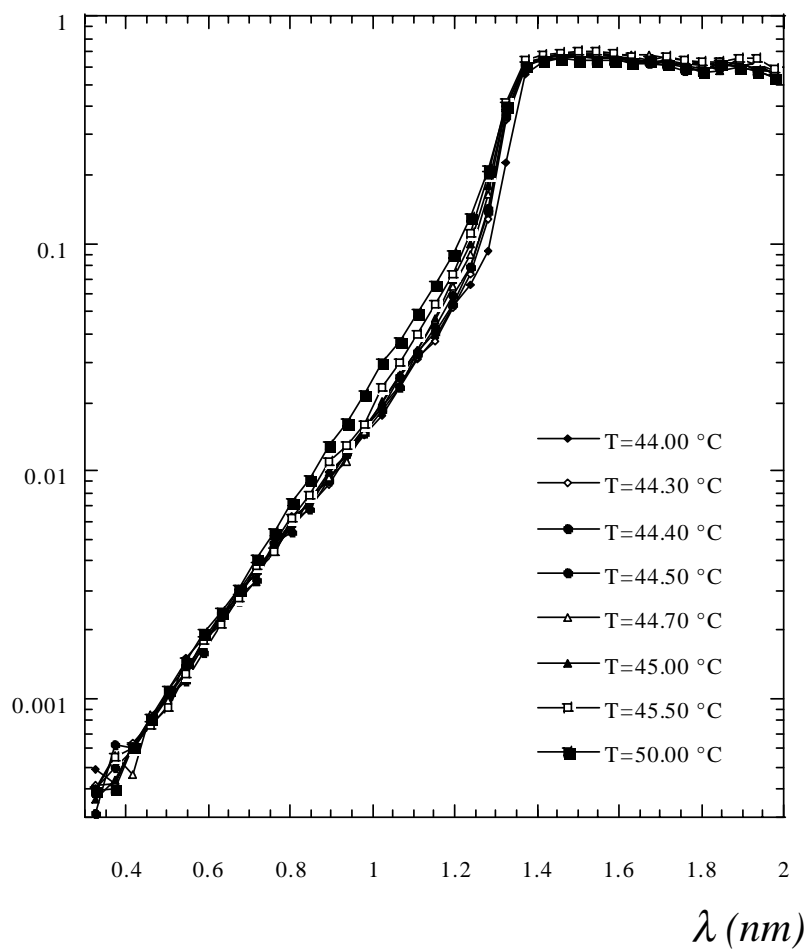
R 

FIG. 5.5 – Spectres de réflectivité obtenus sur la surface libre du mélange méthanol-cyclohexane deutéré. L'angle d'incidence est de $\theta = 0.9^{\circ}$. La pseudo-discontinuité prévue par Dietrich et Shack [79] apparaît lorsque $T \rightarrow T_c$ estimée par les mesures de turbidité à 43.90°C .

5.3 Ajustements des courbes de réflectivité

5.3.1 Objectifs de l'analyse

Les nouvelles expériences réalisées font apparaître des évolutions des courbes de réflectivité très cohérentes avec ce que l'on peut attendre en fonction du potentiel répulsif ou attractif. Dans les deux cas, les signatures caractéristiques prévues par la théorie sont nettement visibles au bord du plateau de réflexion totale lorsqu'on se rapproche de la température critique du mélange étudié. Ces résultats semblent donc très encourageants pour aborder une analyse quantitative des données expérimentales.

Comme nous l'avons vu, une approche possible pour mener cette analyse, du moins dans le cas du potentiel répulsif, est la méthode analytique proposée par Dietrich et Schack [79]. Cependant, nous ne pensons pas que cette méthode soit la plus adaptée pour décrire le profil d'adsorption critique. D'une part, la solution proposée, valable pour $T = T_c$, est limitée par la résolution finie en température de l'appareillage. D'autre part, elle impose de fixer la longueur d'onde de coupure λ_c , ce qui induit une incertitude importante sur le résultat étant donné la résolution angulaire dont on dispose. Enfin, cette méthode permet uniquement la détermination directe de l'exposant β/ν et il semble difficile de pouvoir l'extrapoler au calcul des amplitudes P_0 et P_∞ [47].

Si l'on veut tester l'universalité du profil, les données expérimentales doivent être décrites par un modèle comprenant la loi de puissance à proximité de la surface, la loi exponentielle aux longues distances, et un paramètre permettant de relier ces deux comportements asymptotiques. Plusieurs solutions s'offrent à nous (chapitre 2). Les mesures de réflectivité de Zhao et al. ont été analysées respectivement par la fonction de Liu et Fisher [34], la fonction Padé-exponentielle et la fonction sinus-hyperbolique, et seule la fonction de Liu et Fisher a permis une description satisfaisante des données expérimentales [93]. D'autre part, les données issues de la théorie du groupe de renormalisation [48] et des simulations de Monte-carlo [49, 50] sont très bien ajustées par la formule de Liu-Fisher. Les modèles P_1 et P_3 proposés par Carpenter et al. [37, 38] ne sont pas très différents de celui de Liu-Fisher mais présentent l'inconvénient d'être plus complexes à formuler pour les données de réflectivité.

Ces arguments nous ont amené à considérer le modèle de Liu et Fisher comme étant le plus adapté à la description de nos résultats de réflectivité. De plus, les évolutions dans la compréhension et la modélisation du principal obstacle de l'expérience, nous font penser qu'une détermination directe de tous les paramètres du profil d'adsorption critique est maintenant possible.

5.3.2 Méthode de calcul

La réflectivité est calculé pour un potentiel induit par le profil de Liu-Fisher, tel que nous l'avons détaillé dans la section 3.2.2, chapitre 3 :

$$m(z) = \begin{cases} 1 - \phi^\infty & \text{pour } z \leq a_0 \\ At^\beta \left(\frac{1+cz/\xi}{z/\xi} \right)^{\beta/\nu} \times e^{-z/\xi} & \text{pour } z \geq a_0 \end{cases}$$

Ce calcul est ensuite corrigé par la fonction caractérisant l'atténuation du faisceau par les ménisques du liquide, déterminée à partir des mesures de transmissions :

$$R(\lambda) = R_{calc}(\lambda) \times f_{corr} + n_1 \cdot B_r(\lambda)$$

où $R_{calc}(\lambda)$ est la réflectivité calculée pour la longueur d'onde λ . La fonction f_{corr} est définie telle que :

$$f_{corr} = n_0 \times e^{-\tau(\lambda) \cdot l}$$

La fonction $\tau(\lambda)$ est paramétrée à partir des mesures de transmission. Le paramètre n_0 représente le facteur de normalisation (qui permet de corriger le décalage des plateaux de réflexion total par rapport à l'unité) et l , l'épaisseur de ménisque traversée. $B_r(\lambda)$ est le bruit de fond mesuré.

L'équation de propagation ne peut être résolue analytiquement dans le cas général, et il est nécessaire d'avoir recours à des méthodes numériques. Pour chaque longueur d'onde, l'équation de Schrödinger est intégrée depuis une profondeur bien supérieure à l'extension du profil jusqu'à la surface selon une méthode de Runge-Kutta d'ordre quatre avec contrôle de la qualité [94]. Cette routine est incluse dans un programme de minimisation non linéaire basé sur l'algorithme de Nelder et Mead [94]. Le critère d'ajustement est la somme des carrés des écarts réduits entre expérience et calcul.

Cette procédure est longue et délicate au vu du nombre élevé de paramètres ajustables et de points expérimentaux à traiter. Néanmoins, cette procédure a été menée de façon strictement identique sur les trois systèmes étudiés. Les paramètres à ajuster ne sont pas tous du même type.

On distingue :

(a) les paramètres universels du profil :

- β/ν : l'exposant du profil ;
- $c = (P_\infty/P_0)^{\nu/\beta}$: l'extension de la loi de puissance du profil ;

(b) les paramètres caractéristiques du mélange :

- ξ_0 : l'amplitude de la longueur de corrélation ;
- A : l'amplitude du profil ;
- ΔT_c : écart de la température critique par rapport à la valeur estimée par les mesures de

turbidité;

(c) les paramètres de correction :

- l : l'épaisseur de liquide des ménisques;
- n_0 : le facteur de normalisation;

(d) Les paramètres liés au montage expérimental :

- θ_0 : l'angle d'incidence;
- $\Delta\lambda$: la résolution expérimentale;
- n_1 : le bruit de fond;

Pour une série de spectres donnée, tous ces paramètres doivent être identiques à toutes les températures mesurées, hormis les paramètres liés au montage expérimental. Par ailleurs, il est impossible d'ajuster séparément chaque spectre d'une même série. En effet, c'est l'extention du plateau de réflexion totale à l'approche de la température (dans le cas d'un potentiel répulsif) qui fournit les informations sur le profil. Cependant, cet effet est fortement dépendant de la longueur d'onde de coupure λ_c qui pourra être déterminée avec précision sur les spectres enregistrés loin de la température critique.

Pour contrôler l'analyse, celle-ci doit être menée de façon progressive. Pour chaque système, deux spectres sont tout d'abord analysés : le plus éloigné et le plus proche de la température critique. Tous les paramètres décrits précédemment sont ajustés. Une fois qu'un minimum est trouvé, le calcul est relancé sur ce minimum en rajoutant un spectre supplémentaire, jusqu'à la détermination d'un minimum pour l'ensemble des spectres mesurés.

Cette procédure a de nombreux avantages, car elle permet de contrôler l'évolution de certains paramètres en fonction du nombre de spectres analysés. En particulier, elle permet de vérifier qu'il n'y a pas de corrélations entre les paramètres. Nous pouvons constater que les paramètres dépendant du montage expérimental ($\Delta\lambda$, θ_0 et n_1) varient très peu en fonction du nombre de spectres analysés, et ce, pour les trois systèmes étudiés. Ils peuvent donc être fixés. Les paramètres de correction (la norme n_0 et l'épaisseur du ménisque l) peuvent varier en fonction de la température. On observe que les plateaux de réflexion totale ne se superposent pas exactement. Il faut donc les ajuster pour chaque spectre. En réécrivant :

$$\ln(R(\lambda) - n_1.B_r(\lambda)) = \ln(R_{calc}(\lambda)) + \ln(n_0) - \tau(\lambda).l$$

on constate que n_0 et l peuvent être déterminés par un algorithme de minimisation linéaire. Pour chaque ensemble des autres paramètres, leur valeur est calculée exactement, ce qui améliore grandement la vitesse et la qualité du calcul.

L'ajustement peut alors être relancé, sur l'ensemble des spectres mesurés, avec un ensemble de paramètres ajustables réduits au nombre de cinq : l'exposant β/ν , l'écart à la température critique ΔT_c , l'amplitude la longueur de corrélation ξ_0 , l'amplitude du profil A et l'extention de la

partie puissance du profil c . Malgré les précautions mises en oeuvre, nous avons pu constater, en relançant systématiquement la minimisation après convergence, que le minimum trouvé n'était pas stable. Ceci indique l'existence de minimum locaux, au sein desquels le programme est régulièrement "piégé". Pour résoudre ce problème, nous faisons varier chacun des paramètres ajustables, en lui imposant une valeur supérieure ou inférieure, proche de sa valeur minimale. La minimisation est relancée sur les autres paramètres jusqu'à obtenir un minimum stable. En renouvelant cette opération un grand nombre de fois, on détermine ainsi le minimum le plus stable pour chaque série de spectres étudiée.

5.3.3 Qualité des ajustements

Nous présentons dans cette section le résultat de l'analyse décrite précédemment. Dans un premier temps, nous nous contentons de faire quelques remarques, pour chaque système étudié, relatives à la qualité des ajustements. La validité et la comparaison des différents paramètres du profil d'adsorption obtenus sera étudiée en détails dans la section suivante.

Le mélange perfluorohexane-hexane

Les figures 5.6, 5.7, 5.8 présentent les meilleures ajustements obtenus sur l'ensemble des neuf spectres acquis pour le mélange perfluorohexane-hexane. Sous chaque spectre, sont également représentés les écarts réduits entre les données expérimentales et les valeurs calculées. Les ajustements sont réalisés pour $5\text{\AA} < \lambda < 18.5\text{\AA}$, ce qui constitue un total de 35 points expérimentaux analysés par spectre.

On peut constater que l'ensemble des courbes est parfaitement bien ajusté par le modèle de Liu et Fisher et qu' aucune distortion n'est visible au niveau des écarts réduits. La figure 5.9 présente les variations du critère d'ajustement $\chi^2 = \sum (R_{exp} - R_{calc}) / \delta R_{exp}$ pour les quatre paramètres principaux du profil d'adsorption critique (β/ν , c , ξ_0 et A). On remarque, pour les quatre paramètres, une évolution parabolique très satisfaisante autour d'un minimum. La valeur finale du $\chi^2 = 224$ (à comparer avec un total de points expérimentaux de 315) traduit également la bonne qualité des ajustements obtenus. Cette méthode nous permet de déterminer les valeurs des paramètres du profil correspondant aux meilleurs ajustements (table 5.1). Les incertitudes sont déterminées graphiquement et définies par rapport à une augmentation d'une unité du χ^2 . La température critique estimée par les mesures de turbidité est de 22.64°C . L'écart ΔT_C calculé par les ajustements conduit à une température critique calculé de 22.60°C . Cette valeur est très cohérente avec celle, égale à 22.58°C déterminée à partir des mesures d'indice de réfraction (chapitre 4).

La table 5.1 présente également les paramètres liés au montage expérimental qui ont pu être fixés à partir de l'analyse préalable du fait de leurs faibles évolutions en fonction du nombre de spectres analysés. La valeur obtenue pour le bruit de fond montre que son influence est

relativement faible. En effet, les résultats sont quasiment identiques, que l'on mette un bruit constant ou un bruit mesuré en fonction de la longueur d'onde. La valeur finale pour l'angle d'incidence est également cohérente avec la valeur calculée géométriquement en fonction de la position de l'échantillon ($\theta_0 = 0.6^\circ \pm 0.05$).

paramètre	valeur ajustée
β/ν	0.54 ± 0.03
c	1.68 ± 0.4
A	1.71 ± 0.20
$\xi_0(nm)$	0.27 ± 0.01
ΔT_c	0.037
θ_0 (degrés)	0.64
n_1	6.10^{-3}
$\Delta\lambda$	0.37

TAB. 5.1 – Paramètres du profil déduits des ajustements simultanés des neufs spectres acquis sur le mélange perfluorohexane-hexane.

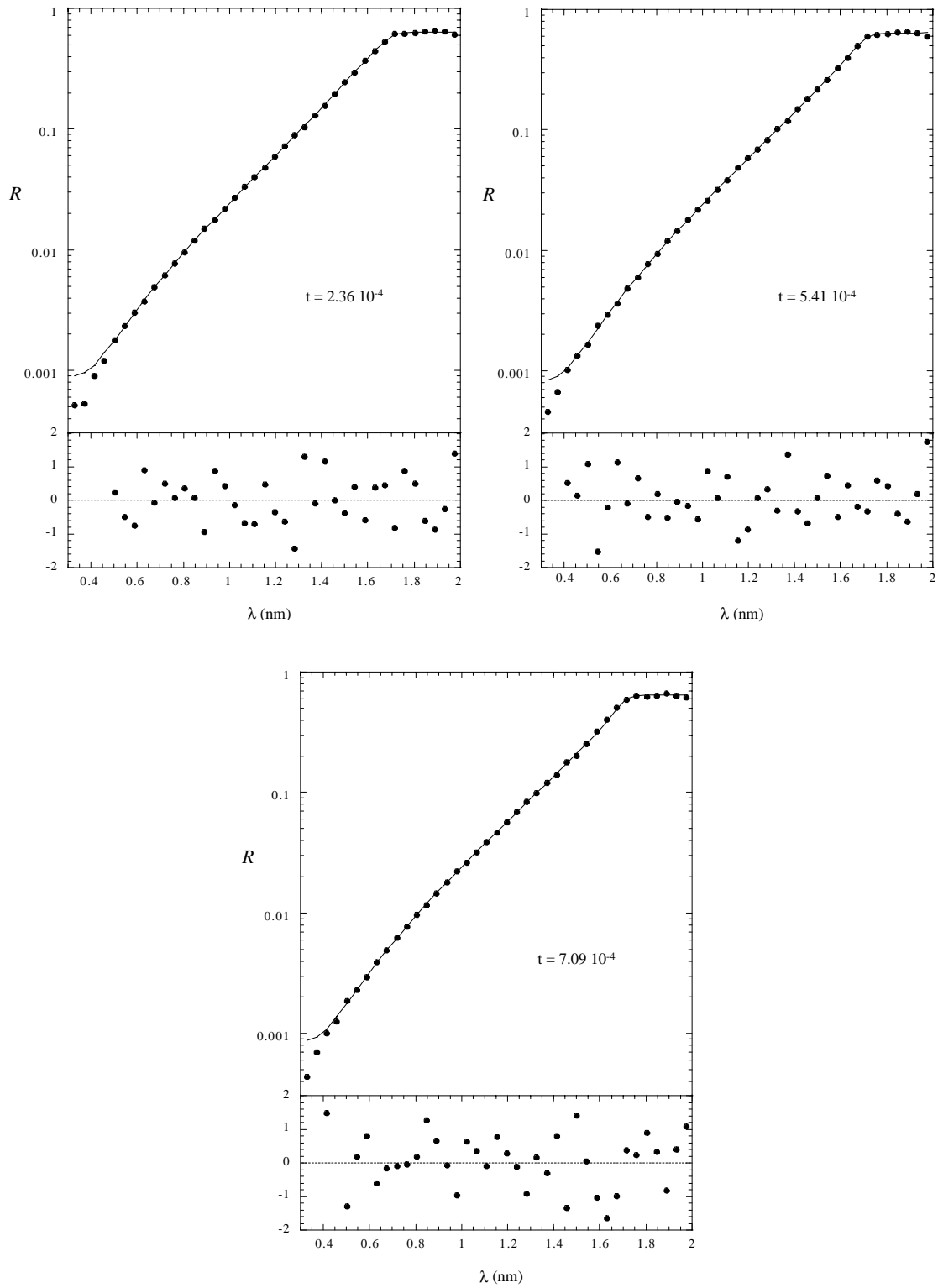


FIG. 5.6 – Ajustements et écarts réduits des courbes de réflectivité obtenues sur le mélange perfluorohexane-hexane, pour les températures réduites $t = 2.36 \cdot 10^{-4}$, $t = 5.41 \cdot 10^{-4}$ et $t = 7.09 \cdot 10^{-4}$. La température réduite est calculée à partir de la température critique estimée par les mesures de turbidité $T_c = 22.64^\circ \text{C}$.

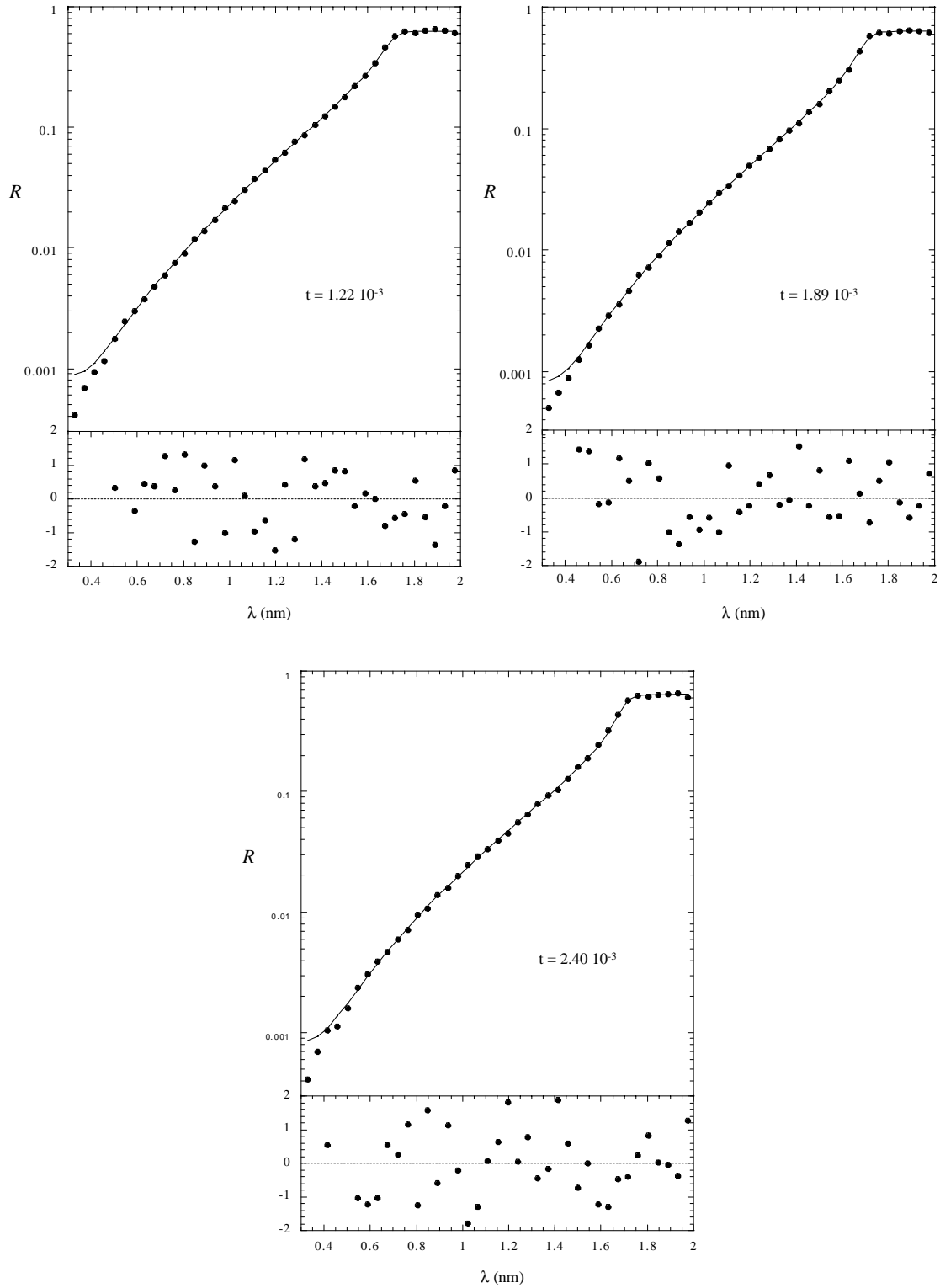


FIG. 5.7 – Ajustements et écarts réduits des courbes de réflectivité obtenues sur le mélange perfluorohexane-hexane, pour les températures réduites $t = 1.22 \cdot 10^{-3}$, $t = 1.89 \cdot 10^{-3}$ et $t = 2.40 \cdot 10^{-3}$. La température réduite est calculée à partir de la température critique estimée par les mesures de turbidité $T_c = 22.64^\circ\text{C}$.

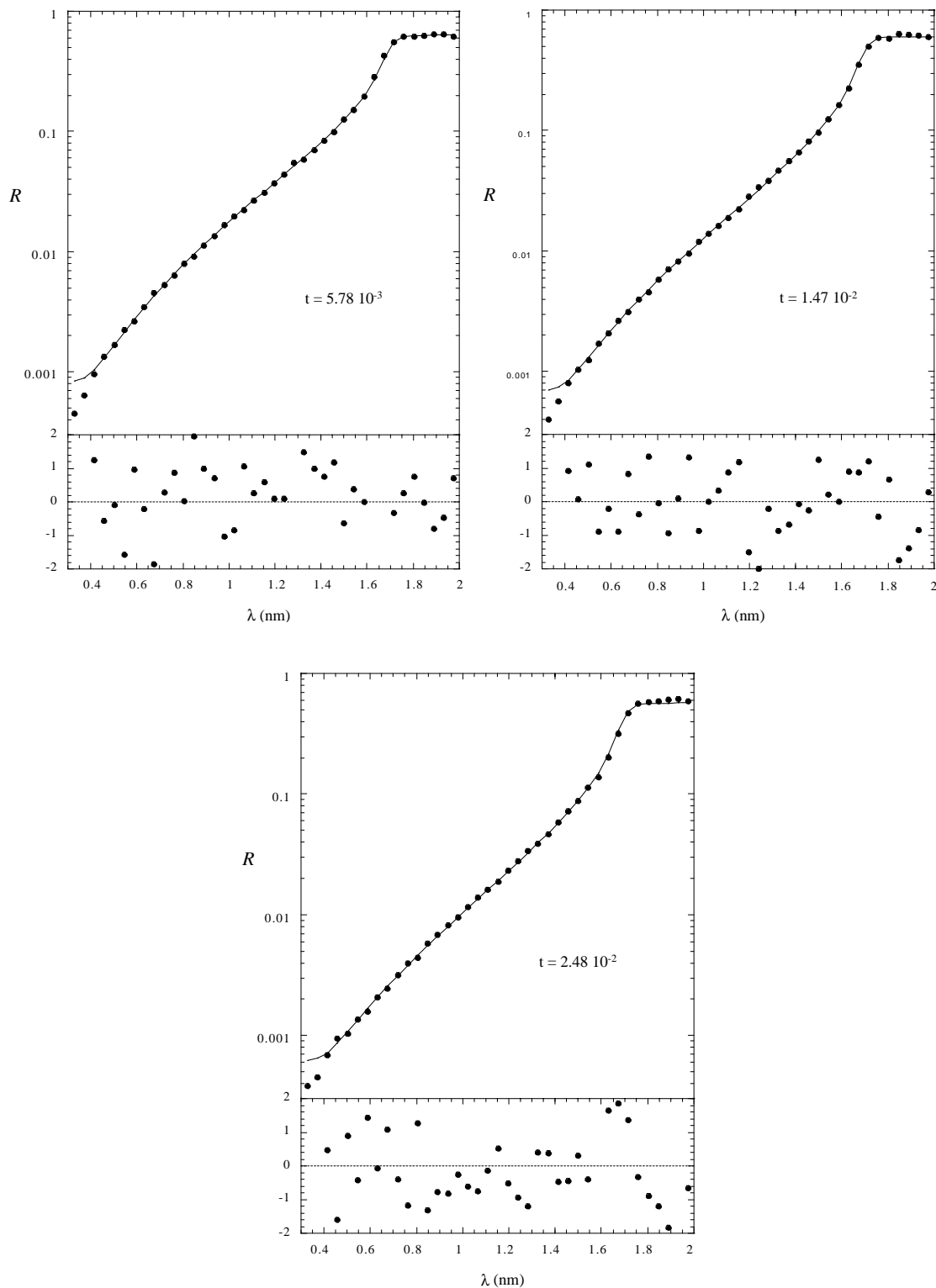


FIG. 5.8 – Ajustements et écarts réduits des courbes de réflectivité obtenues sur le mélange perfluorohexane-hexane, pour les températures réduites $t = 5.78 \cdot 10^{-3}$, $t = 1.47 \cdot 10^{-2}$ et $t = 2.48 \cdot 10^{-2}$. La température réduite est calculée à partir de la température critique estimée par les mesures de turbidité $T_c = 22.64^\circ\text{C}$.

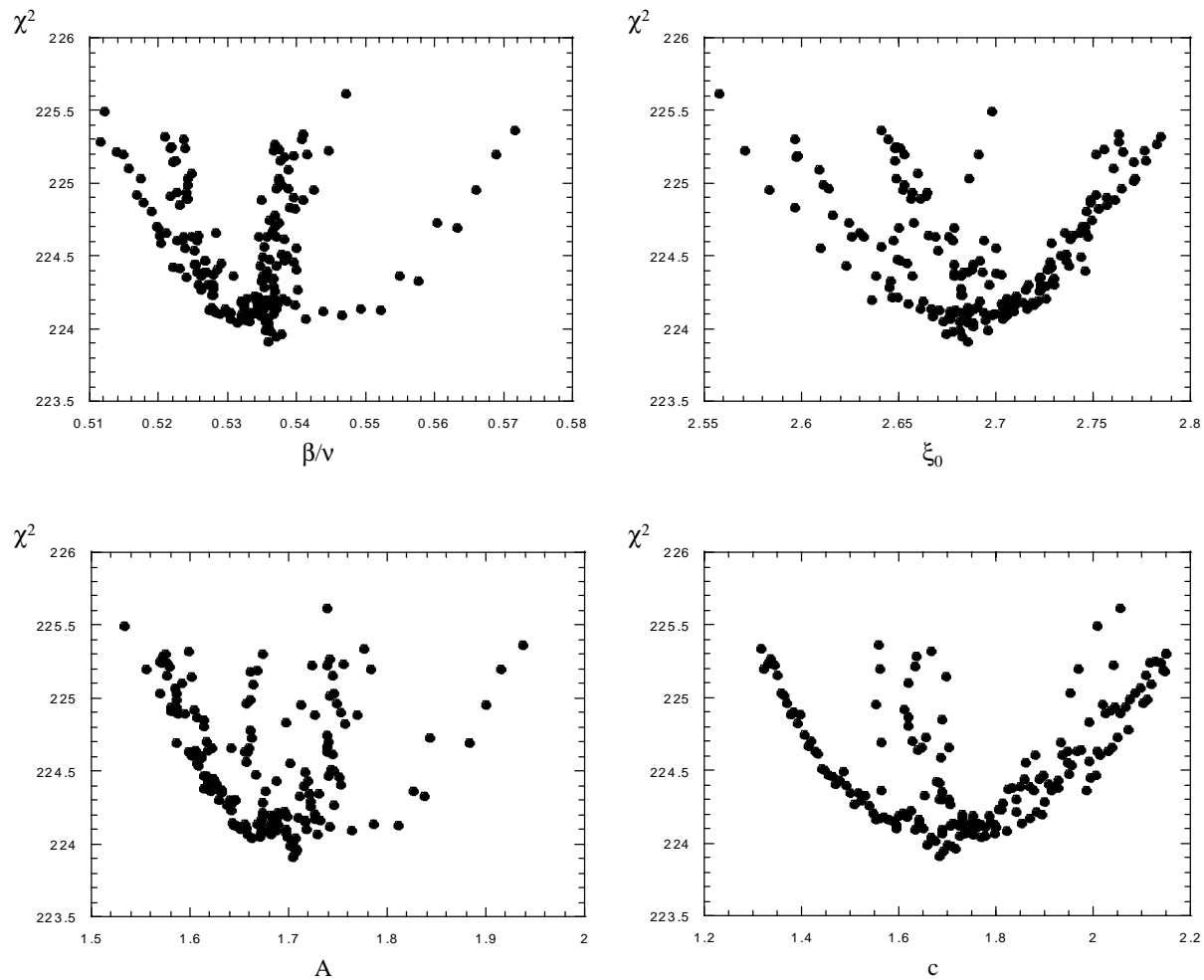


FIG. 5.9 – Evolution du critère d'ajustement χ^2 en fonction des principaux paramètres du profil (l'exposant β/ν , l'amplitude de la longueur de corrélation ξ_0 , l'amplitude du profil A et la coupure c) pour le mélange perfluorohexane-hexane. On constate que ces évolutions présentent bien la forme parabolique attendue, centrée sur le minimum.

Le mélange méthanol deutéré-cyclohexane

Les figures 5.10 et 5.11 présentent le résultat des meilleurs ajustements obtenus sur les cinq spectres acquis sur le mélange méthanol deutéré-cyclohexane. L'ensemble des paramètres déterminés sont répertoriés dans la table 5.2. La répartition des écarts réduits ne montre pas de déviation significative sur l'ensemble des longueurs d'onde analysées. On peut constater que la valeur globale du $\chi^2 = 134$ pour 175 points expérimentaux, est moins satisfaisante que dans le cas du mélange précédent. Comme nous l'avons évoqué précédemment, la qualité des données expérimentales peut être affectée par le fait de la grande sensibilité du mélange à la présence d'impuretés. Ceci est confirmé par la température critique calculée $T_c = 52.50^\circ C$ supérieure à celle déterminée par les mesures d'indices de réfraction ($T_c \sim 51^\circ C$). Les paramètres dépendant du montage sont identiques à ceux déterminés dans le cas du perfluorohexane-hexane. La figure 5.12 montre l'analyse du χ^2 pour les principaux paramètres du profil. On peut remarquer une certaine dissymétrie de l'évolution du critère d'ajustement (par exemple pour le cas de l'exposant et de la coupure c) qui entraîne des barres d'erreurs plus importantes sur la valeur du paramètre déterminé. Malgré cet ensemble de remarques, les données expérimentales sont globalement correctement décrites par le modèle employé.

paramètre	valeur ajustée
β/ν	0.46 ± 0.03
c	4.8 ± 2.0
A	0.75 ± 0.14
$\xi_0(nm)$	0.29 ± 0.02
ΔT_c	0.002
θ_0 (degrés)	0.64
n_1	6.10^{-3}
$\Delta\lambda$	0.33

TAB. 5.2 – Paramètres du profil déduits des ajustements simultanés des cinq spectres acquis sur le mélange méthanol deutéré-cyclohexane.

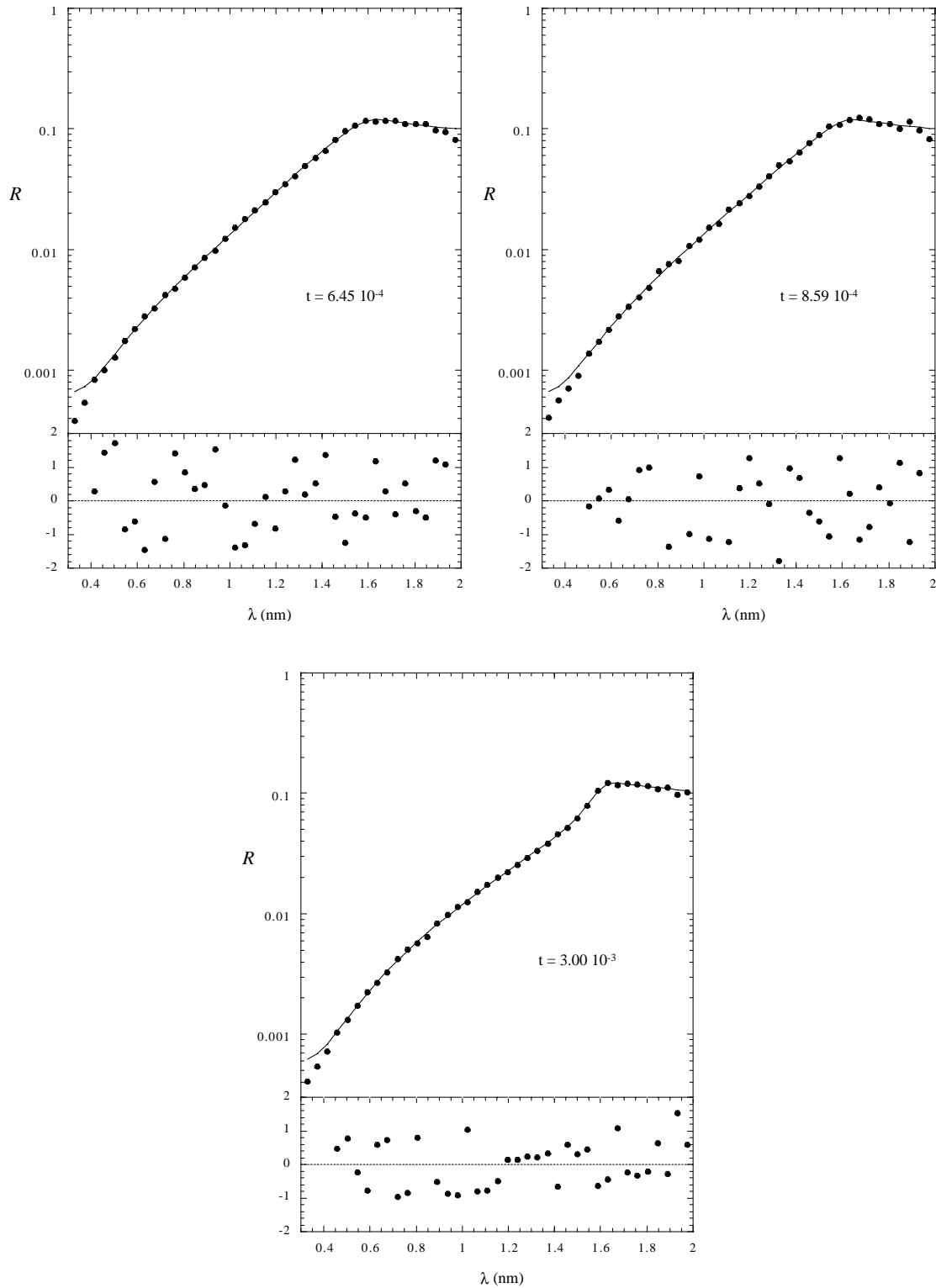


FIG. 5.10 – Ajustements et écarts réduits des courbes de réflectivité obtenues sur le mélange méthanol deutéré-cyclohexane, pour les températures réduites $t = 6.45 \cdot 10^{-4}$, $t = 8.59 \cdot 10^{-4}$ et $t = 3.00 \cdot 10^{-3}$. La température réduite est calculée à partir de la température critique estimée par les mesures de turbidité $T_c = 52.52^\circ \text{C}$.

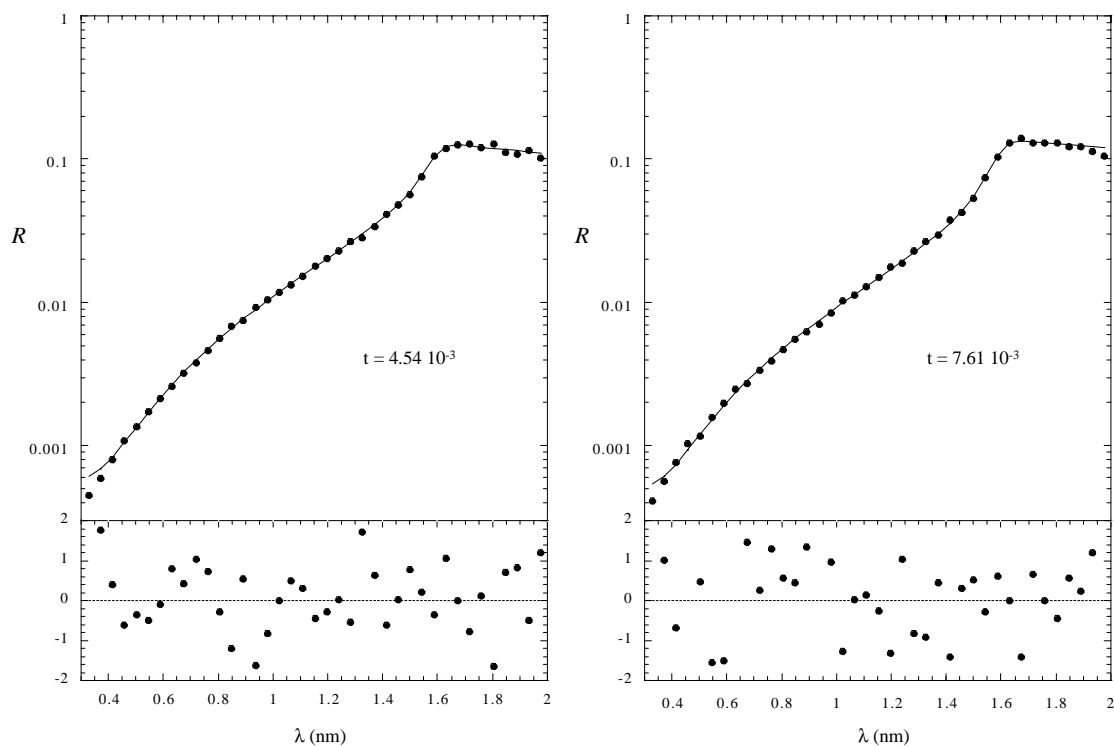


FIG. 5.11 – Ajustements et écarts réduits des courbes de réflectivité obtenues sur le mélange méthanol deutéré-cyclohexane, pour les températures réduites $t = 4.54 \cdot 10^{-3}$ et $t = 7.61 \cdot 10^{-3}$. La température réduite est calculée à partir de la température critique estimée par les mesures de turbidité $T_c = 52.52^\circ \text{C}$.

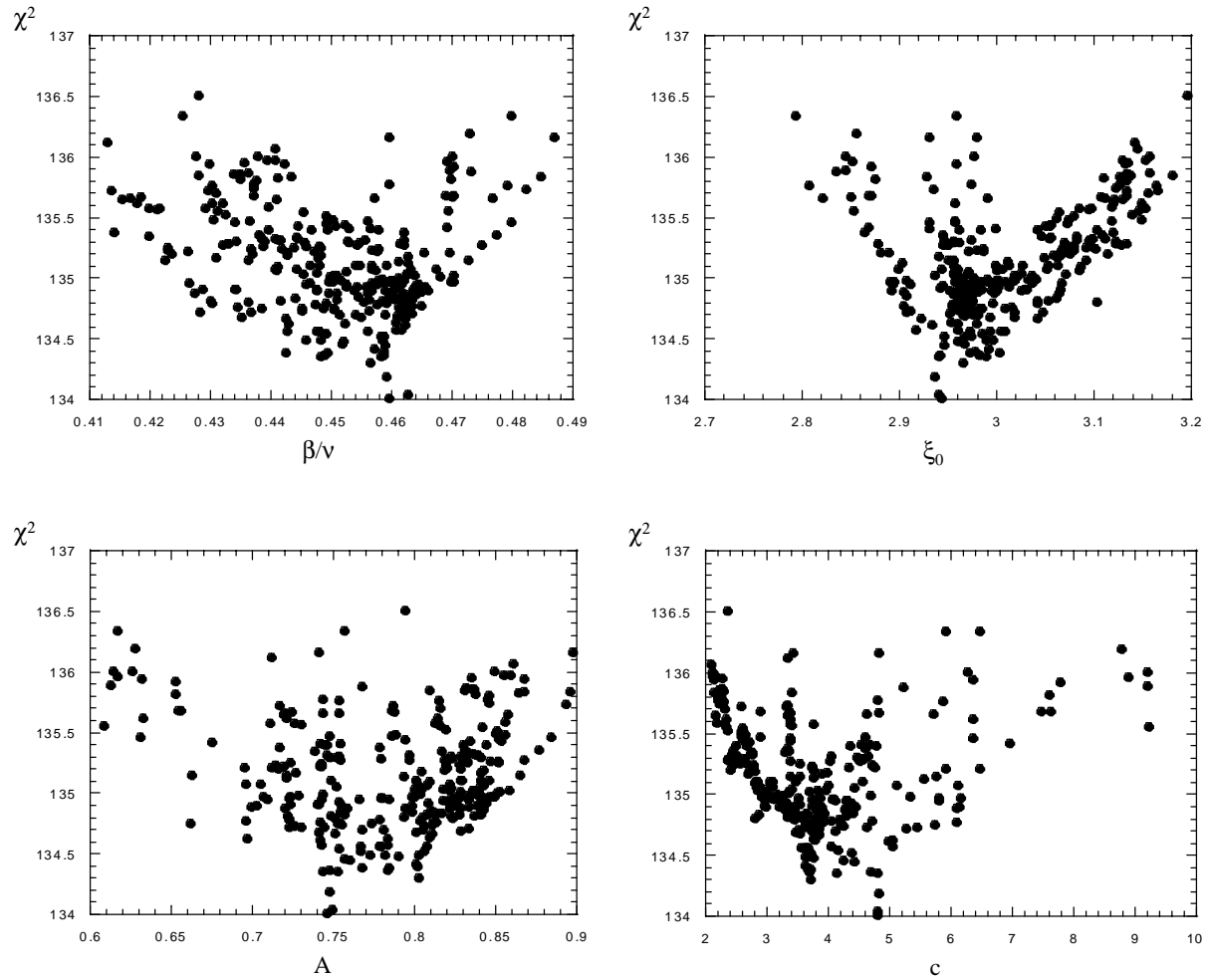


FIG. 5.12 – Evolution du critère d'ajustement χ^2 en fonction des principaux paramètres du profil (l'exposant β/ν , l'amplitude de la longueur de corrélation ξ_0 , l'amplitude du profil A et la coupure c) pour le mélange méthanol deutéré-cyclohexane. On peut noter des distortions dans ces évolutions qui conduisent à augmenter les incertitudes sur les valeurs des paramètres du profil.

Le mélange méthanol-cyclohexane deutéré

En terme de qualité de l'analyse, les ajustements réalisés sur les huit spectres mesurés sur le mélange méthanol-cyclohexane deutéré (figures 5.13, 5.14 et 5.15) sont comparables à ceux obtenus sur le mélange méthanol deutéré-cyclohexane. Les données expérimentales sont là encore bien ajustées par le modèle, mais avec un critère d'ajustement final ($\chi^2 = 301$ pour 280 points expérimentaux) un peu moins satisfaisant que pour le mélange perfluorohexane-hexane. On retrouve les mêmes caractéristiques que celles décrites précédemment (table 5.3 et figure 5.16) : une température critique calculée ($t_c = 43.57^\circ C$) supérieure à celle attendue ($\sim 42^\circ C$) et des dissymétries dans les analyses du χ^2 qui produisent des incertitudes plus importantes (particulièrement sur le paramètre c).

paramètre	valeur ajustée
β/ν	0.49 ± 0.05
c	3.2 ± 1.6
A	0.70 ± 0.14
$\xi_0(nm)$	0.36 ± 0.01
ΔT_c	0.33
$\theta_0(\text{degrés})$	0.93
n_1	8.10^{-3}
$\Delta \lambda$	0.24

TAB. 5.3 – Paramètres du profil déduits des ajustements simultanés des huit spectres acquis sur le mélange méthanol-cyclohexane deutéré.

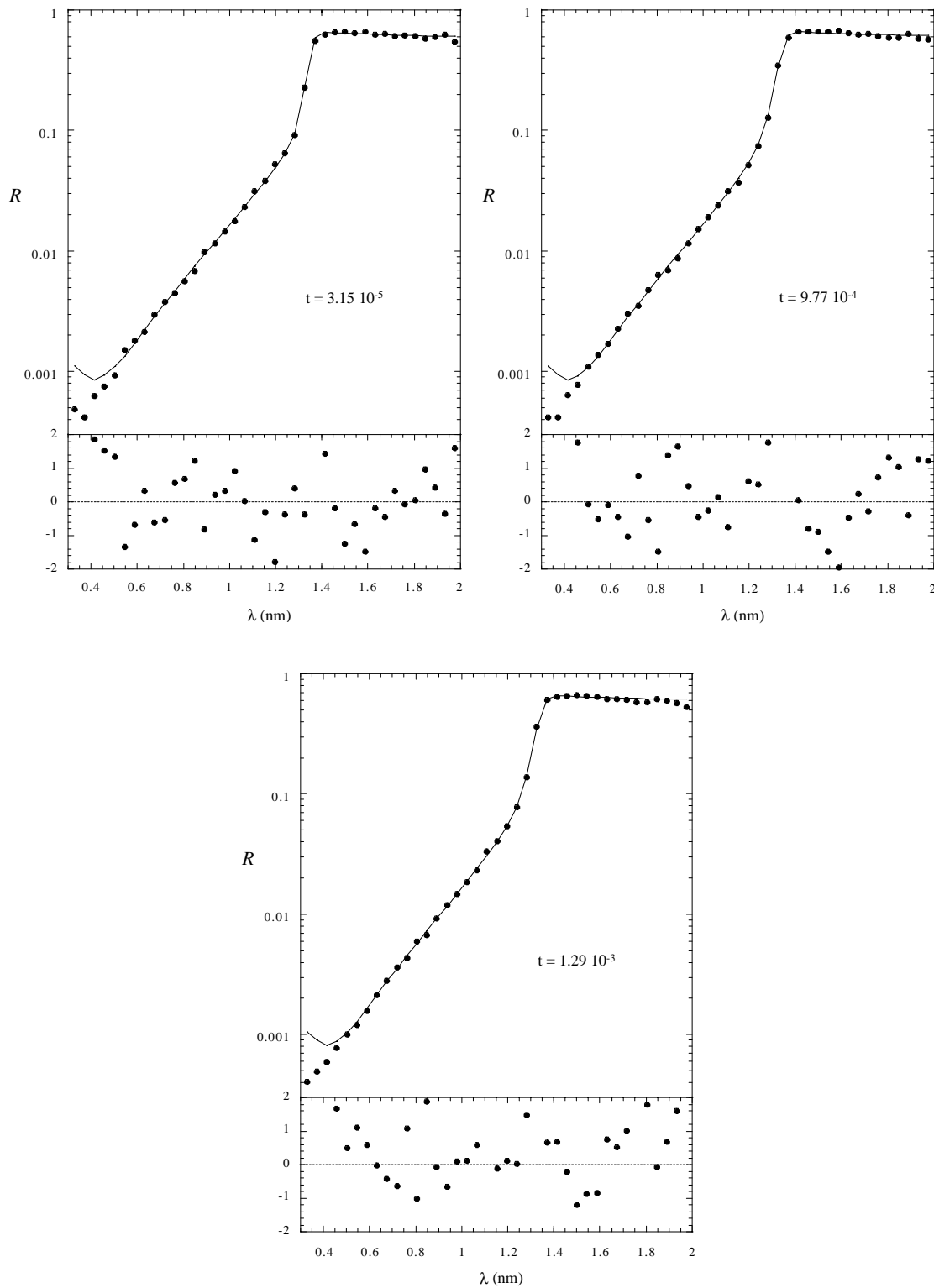


FIG. 5.13 – Ajustements et écarts réduits des courbes de réflectivité obtenues sur le mélange méthanol-cyclohexane deutéré, pour les températures réduites $t = 3.15 \cdot 10^{-5}$, $t = 9.77 \cdot 10^{-4}$ et $t = 1.29 \cdot 10^{-3}$. La température réduite est calculée à partir de la température critique estimée par les mesures de turbidité $T_c = 43.99^\circ \text{C}$.

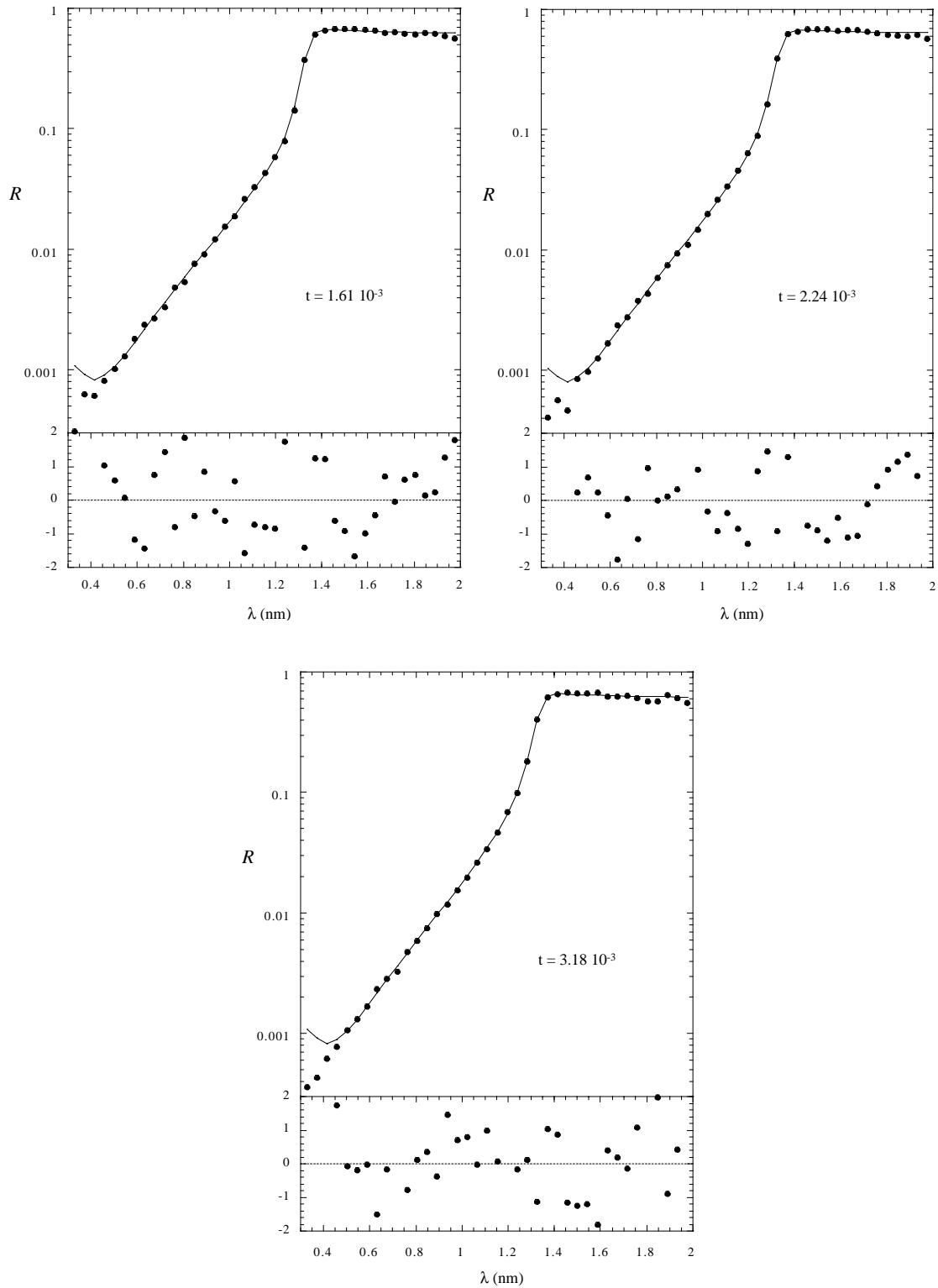


FIG. 5.14 – Ajustements et écarts réduits des courbes de réflectivité obtenues sur le mélange méthanol-cyclohexane deutéré, pour les températures réduites $t = 1.61 \cdot 10^{-3}$, $t = 2.24 \cdot 10^{-3}$ et $t = 3.18 \cdot 10^{-3}$. La température réduite est calculée à partir de la température critique estimée par les mesures de turbidité $T_c = 43.99^\circ \text{C}$.

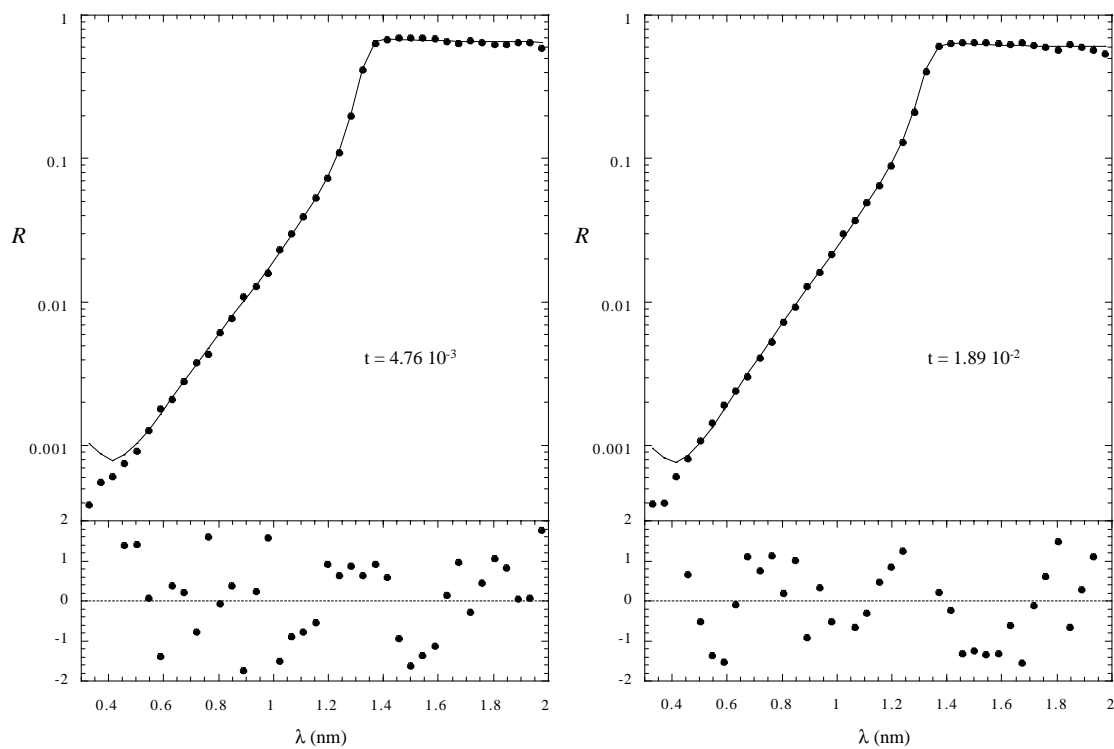


FIG. 5.15 – Ajustements et écarts réduits des courbes de réflectivité obtenues sur le mélange méthanol-cyclohexane deutéré, pour les températures réduites $t = 4.76 \cdot 10^{-3}$ et $t = 1.89 \cdot 10^{-3}$. La température réduite est calculée à partir de la température critique estimée par les mesures de turbidité $T_c = 43.99^\circ \text{C}$.

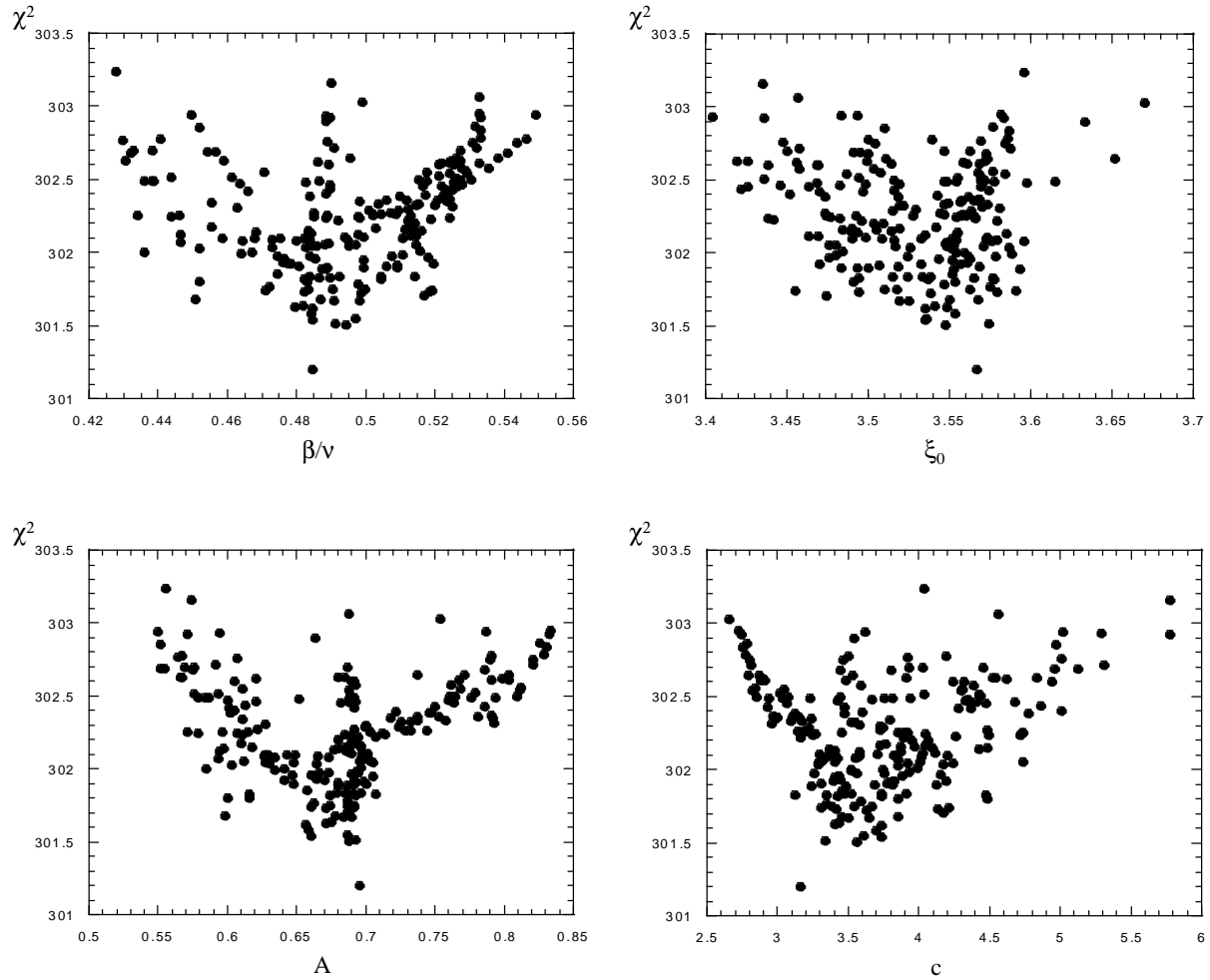


FIG. 5.16 – Evolution du critère d'ajustement χ^2 en fonction des principaux paramètres du profil (l'exposant β/ν , l'amplitude de la longueur de corrélation ξ_0 , l'amplitude du profil A et la coupure c) pour le mélange méthanol-cyclohexane deutéré. On peut noter des distortions dans ces évolutions qui conduisent à augmenter les incertitudes sur les valeurs des paramètres du profil.

5.4 Discussion des paramètres obtenus

Comme nous venons de le voir, les expériences de réflectivité de neutrons sur les différents mélanges étudiés peuvent être correctement analysées par une fonction d'interpolation unique décrivant le profil d'adsorption critique prévu par Fisher et De Gennes [31]. Les ajustements effectués nous permettent de déterminer les différents paramètres du profil. Parmi ces paramètres, certains ne dépendent que du profil, ce sont les quantités universelles : l'exposant de la loi de puissance β/ν , les amplitudes P_0 et P_∞ . Ces paramètres doivent être les mêmes quelque soit le mélange binaire que l'on étudie et les valeurs obtenues peuvent être comparées aux valeurs prévues par la théorie.

D'autres de ces paramètres dépendent directement du système que l'on étudie, l'amplitude de la longueur de corrélation ξ_0 et l'amplitude du profil A , reliée à l'amplitude de la courbe de coexistence B_ϕ selon : $A = B_\phi \cdot P_0$. Ces paramètres ont été déterminés de façon indépendante par le biais de mesures complémentaires (chapitre 4) : l'amplitude de la courbe de coexistence B_ϕ est calculée à partir de la détermination expérimentale de la courbe de coexistence du mélange et l'amplitude de la longueur de corrélation ξ_0 , à partir des mesures de viscosité et de diffusion dynamique de lumière. Les valeurs obtenues par ces mesures auxiliaires peuvent être confrontées aux valeurs issues de l'analyse des courbes de réflectivité.

5.4.1 L'exposant β/ν

Les valeurs de l'exposant β/ν obtenus sont, pour les trois systèmes étudiés, cohérentes avec la valeur prévue par la théorie de Fisher et De Gennes : $\beta/\nu = 0.52$.

$$\beta/\nu = \begin{cases} 0.54 \pm 0.03 \text{ nm} & \text{pour le perfluorohexane-hexane} \\ 0.46 \pm 0.03 \text{ nm} & \text{pour le méthanol deutéré-cyclohexane} \\ 0.49 \pm 0.05 \text{ nm} & \text{pour le méthanol-cyclohexane deutéré} \end{cases}$$

Par précaution, nous avons essayé de confirmer les valeurs obtenues par la méthode analytique proposée par Dietrich et Schak [79] dans le cas d'un potentiel répulsif. Cependant, son application à nos données expérimentales révèle des résultats surprenants. Nous trouvons bien la loi de puissance prévue avec le bon exposant, mais pour des températures relativement éloignées de la température critique, alors que la formule est déterminée pour $T = T_c$. Lorsque nous examinons les températures proches de la température critique, la valeur de l'exposant diminue significativement, et ce, pour les deux systèmes présentant un potentiel répulsif (le perfluorohexane-hexane et le méthanol deutéré-cyclohexane). Nos réserves exprimées quant aux incertitudes mises en jeu lors de l'application de cette méthode semblent donc se confirmer. Notre approche numérique en utilisant la formule de Liu et Fisher [34] paraît donc plus adaptée à la description de nos données expérimentales. Ce résultat est important, car il nous permet de confirmer la valeur

théorique de l'exposant de la partie puissance du profil et de valider la notion d'universalité de ce paramètre.

5.4.2 Les amplitudes P_0 et P_∞

Nous nous intéressons maintenant au cas des amplitudes P_0 et P_∞ . Ces quantités peuvent être déterminées à partir des paramètres du profil d'adsorption critique et sont universelles ainsi que leur rapport P_0/P_∞ .

Commençons par examiner le cas du rapport P_0/P_∞ qui s'exprime dans le modèle de Liu-Fisher par : $P_0/P_\infty = c^{-\beta/\nu}$. Pour les trois systèmes étudiés, nous obtenus les rapports suivants :

$$P_0/P_\infty = \begin{cases} 0.76 \pm 0.1 & \text{pour le perfluorohexane-hexane} \\ 0.49^{+0.15}_{-0.07} & \text{pour le méthanol deutéré-cyclohexane} \\ 0.57^{+0.03}_{-0.07} & \text{pour le méthanol-cyclohexane deutéré} \end{cases}$$

La première remarque l'on peut faire est que si les valeurs pour les mélanges méthanol-cyclohexane sont relativement homogènes, celle pour le perfluorohexane est significativement différente. D'un point de vu théorique, nous disposons de deux approches : les calculs issus du groupe de renormalisation [48] fournissent une valeur de 0.442 et les simulations de Monte-carlo [49, 50], une valeur de 0.577. D'après ces résultats, nos résultats sont en bon accords avec les simulations de Monte-carlo pour les deux mélanges méthanol-cyclohexane, mais aucun accord ne peut être établi pour le perfluorohexane-hexane. Néanmoins, en réanalysant les données de Monte-carlo en utilisant la fonction de Liu-Fisher, on trouve alors un rapport d'amplitudes égale à 0.65. En prenant comme référence cette valeur, on constate que nos résultats sont assez bien réparties autour de 0.65, ce qui confirmerait un accord global des valeurs de P_0/P_∞ pour les différents systèmes avec les simulations de Monte-carlo.

De plus, cet accord peut être confirmé expérimentalement par les mesures d'ellipsométrie de Carpenter et al. [37, 38], qui déterminent une valeur moyenne sur plusieurs mélanges binaires étudiés de 0.75 ± 0.17 . Ainsi, d'après ces considérations, il semble que l'on puisse conclure favorablement en terme d'universalité du rapport P_0/P_∞ .

Les choses deviennent moins évidentes si l'on s'intéresse plus précisément à l'amplitude P_0 , également définie comme valeur universelle. Cette valeur peut être déduite de l'amplitude du profil d'adsorption critique A et de l'amplitude de la courbe de coexistence B_ϕ , selon : $P_0 = A/B_\phi$.

L'amplitude A est calculée à partir des ajustements des courbes de réflectivité (tables 5.1, 5.2 et 5.3) et l'amplitude B_ϕ à partir de la détermination des courbes de coexistence des différents

mélanges. Les valeurs de P_0 ainsi obtenues sont :

$$P_0 = \begin{cases} 1.78 \pm 0.2 & \text{pour le perfluorohexane-hexane} \\ 0.94 \pm 0.15 & \text{pour le méthanol deutéré-cyclohexane} \\ 0.97 \pm 0.15 & \text{pour le méthanol-cyclohexane deutéré} \end{cases}$$

Les valeurs obtenues pour les mélanges méthanol-cyclohexane sont homogènes entre elles et de plus en très bon accord avec la prédiction théorique déterminée par Flöter et Dietrich [52] égale à 0.94 ± 0.05 . Par contre, celle concernant le perfluorohexane-hexane diffère de près d'un facteur deux de la valeur théorique. On peut supposer que cet écart vienne d'une erreur dans la détermination de l'amplitude de la courbe de coexistence B_ϕ . Un tel écart semble cependant peu vraisemblable, d'autant plus que l'amplitude déterminée $B_\phi = 0.96 \pm 0.05$, correspondant à une amplitude en densité égale à $B_\rho = 1.7$, est cohérente avec la valeur déterminée par McLain et al. [91] ($B_\rho = 1.9$). On retrouve donc le même type de dispersion de P_0 , que celle observée par Flöter et Dietrich [52] sur l'analyse de plusieurs mélanges binaires : $0.77 < P_0 < 1.6$. Cependant, ce résultat provient d'études expérimentales menées par des techniques différentes, pour certaines sur des mélanges ternaires et pour d'autres à l'interface solide-liquide. Cette diversité rend alors difficile la confrontations des résultats obtenus. Dans notre cas, l'expérience étant menée exactement de la même façon sur les trois systèmes, nous pensons que la valeur très différente obtenue pour le perfluorohexane-hexane provient d'un comportement particulier de l'adsorption propre à ce mélange.

Une manière de visualiser ce phénomène est de calculer l'épaisseur de la région proximale a_0 , représentant la saturation de la surface caractéristique du régime de forte adsorption dans lequel nous sommes. Le calcul de la région proximale est réalisé en résolvant l'équation de Liu-Fisher pour $\phi(z)=1$, en négligeant le terme exponentiel :

$$1 - \phi_c = At^\beta \left(\frac{\xi}{a_0} + c \right)^{\beta/\nu}$$

Connaissant tous les paramètres du profil, nous pouvons calculer la valeur de a_0 pour les trois

Composé	C ₆ F ₁₄	C ₆ H ₁₄	CH ₃ OH	C ₆ H ₁₂
σ (mN.m ⁻¹)	11.48(25°C)	18.04(25°C)	22.65(20°C)	25.50(20°C)

TAB. 5.4 – *Tension superficielle des différents composés intervenant dans la composition des mélanges binaires étudiés. Les valeurs pour le perfluorohexane et l'hexane sont tirées de la référence [95], les valeurs pour le méthanol et le cyclohexane sont tirées de [85].*

ξ_0 (nm)	C ₆ F ₁₄ -C ₆ H ₁₄	CD ₃ OD-C ₆ H ₁₂	CH ₃ OH-C ₆ D ₁₂
(a)	0.27±0.01	0.29±0.02	0.36±0.01
(b)	0.22±0.01	0.29±0.03	0.37±0.02

TAB. 5.5 – Comparaison des valeurs d'amplitudes de longueurs de corrélation obtenues à partir de : (a) l'analyse des mesures de réflectivité de neutrons, et (b) les mesures de diffusion de lumière et de viscosité.

mélanges :

$$a_0 = \begin{cases} 23.7\text{\AA} & \text{pour le perfluorohexane-hexane} \\ 3.36\text{\AA} & \text{pour le méthanol deutéré-cyclohexane} \\ 3.36\text{\AA} & \text{pour le méthanol-cyclohexane deutéré} \end{cases}$$

Cette longueur est supposée caractériser une couche monomoléculaire adsorbée à l'interface, typiquement de l'ordre de la taille des molécules (quelques Å). C'est bien le cas pour les mélanges méthanol-cyclohexane pour lesquels on trouve à nouveau deux valeurs parfaitement homogènes. Le perfluorohexane-hexane révèle une épaisseur beaucoup plus grande que ce que l'on attend. Cette approche qui traduit différemment le fait que la valeur de P_0 soit beaucoup plus élevée dans le cas du perfluorohexane-hexane, semble indiquer une adsorption beaucoup plus forte que pour les autres mélanges. Une manière d'interpréter ce comportement est de considérer les tensions superficielles des constituants des mélanges étudiés. En effet, c'est cette différence qui provoque l'attraction d'un des composés par la surface et qui gouverne le phénomène d'adsorption critique. Les tensions superficielles des constituants des mélanges étudiés sont présentées dans la table 5.4.

Nous ne disposons pas des valeurs pour les constituants deutérés. Néanmoins, il est raisonnable de penser que la deutération ne modifie pas considérablement ce paramètre physique. Il apparaît clairement que la différence de tensions superficielles $\Delta\sigma$ est beaucoup plus importante dans le cas du mélange perfluorohexane-hexane ($\Delta\sigma = 6.56\text{mN.m}^{-1}$) que dans le cas des mélanges méthanol-cyclohexane ($\Delta\sigma = 2.85\text{mN.m}^{-1}$). Si cette constatation permet d'expliquer les différences observées, elle ne fournit en revanche pas le moyen de corriger les paramètres et éventuellement de retrouver des valeurs homogènes de l'amplitude P_0 pour les trois systèmes. La notion d'universalité des paramètres du profil semble donc pouvoir être remise en cause.

Cette considération est accentuée si l'on s'intéresse au dernier paramètre caractérisant le profil d'adsorption, l'amplitude de la longueur de corrélation ξ_0 . Les mesures de diffusion dynamique de lumière et de viscosité effectuées sur les trois mélanges, nous permettent une détermination indépendante de ce paramètre. La table 5.5 présente le résultat de ces mesures comparées aux valeurs issues de l'analyse des données de réflectivité. concernant ce paramètre, on observe un très bon accord pour les mélanges méthanol-cyclohexane alors qu'un écart significatif apparaît pour le mélange perfluorohexane-hexane.

5.5 Conclusion

Nous avons montré la possibilité de déduire de mesures de réflectivité de neutrons tous les paramètres du profil d'adsorption critique prévu par Fisher et De Gennes [31], à partir d'une fonction unique, la formulation de Liu-Fisher [34]. Les expériences menées sur trois systèmes binaires différents permettent de discuter de l'universalité des paramètres obtenus. Parmi ces paramètres, la valeur de l'exposant de la loi de puissance du profil est cohérente, pour les trois mélanges étudiés, avec la valeur théorique attendue. Pour les autres paramètres, les amplitudes P_0 et P_∞ , les résultats obtenus sur les deux mélanges méthanol-cyclohexane présentent un très bon accord avec les valeurs issues de simulations de Monte-carlo. Cependant, on trouve pour le troisième mélange, le perfluorohexane-hexane, une valeur d'amplitude P_0 significativement plus grande que la valeur théorique attendue, ce qui semble indiquer pour ce mélange une adsorption beaucoup plus forte que pour les autres systèmes étudiés. Ce résultat semble donc remettre en cause la notion d'universalité des amplitudes du profil alors que l'exposant est universel.

CHAPITRE VI

Chapitre 6

Etude du profil non-critique

6.1 Introduction

La validation du profil d'adsorption critique par le biais de mesure de réflectivité de neutrons nous permet de poursuivre notre démarche initiale et d'étendre l'étude pour des concentrations non critiques. Cette expérience est motivée par deux sources d'intérêt. La première consiste en l'étude de l'évolution des paramètres du profil déterminés au point critique lorsqu'on s'écarte de celui-ci. Généralement les effets critiques se font sentir au delà du point critique (figure 6.1), dans la région critique, dont l'extension dépend du système considéré. Malgré le fait que l'on ne dispose pas de prédictions théoriques, il est raisonnable de s'attendre à un comportement assez proche de celui de l'adsorption critique dans cette région. Cependant, les paramètres du profil (l'exposant, l'amplitude) seront certainement affectés et il apparaît intéressant de mesurer cet effet.

L'autre aspect d'une telle expérience est qu'elle nous permet d'aborder l'étude du phénomène de prémouillage décrit par Cahn [1] (chapitre 1). La transition de prémouillage peut être caractérisée par une ligne tangente à la courbe de coexistence qui débute à la température dite de transition de mouillage T_w et se termine par un point critique de surface (figure 6.1). Cette ligne de prémouillage caractérise une transition entre un régime de faible adsorption (au dessus de la ligne) et un régime de forte adsorption (entre le prémouillage et la courbe de coexistence). L'existence de cette transition a été démontrée à l'aide de méthodes optiques et thermodynamiques [29, 30] dans le cas de mélanges binaires. Néanmoins, une approche par une technique telle que la réflectivité de neutrons pourrait permettre d'en préciser les mécanismes.

Une telle démarche peut être facilitée par le choix d'un mélange présentant un potentiel répulsif, pour lequel l'espèce adsorbée sera plus contrastée que l'espèce non adsorbée. Dietrich et Schack [79] ont prédit, dans le cas critique, l'apparition d'une singularité essentielle pour un profil en loi de puissance avec un exposant positif et inférieur à 2. Sans raison évidente pour que l'exposant quitte cet intervalle dans le cas non critique, la même tendance peut être

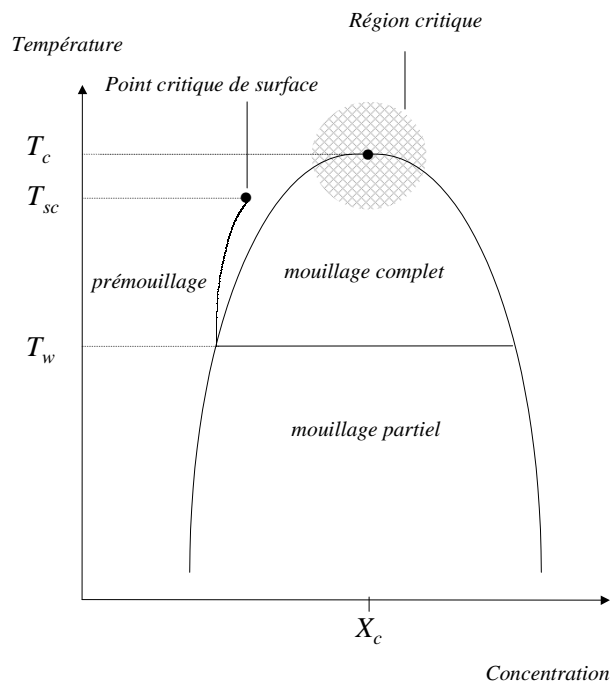


FIG. 6.1 – Région critique et ligne de prémouillage.

attendue, bien que la démixtion soit alors une transition du premier ordre et que la divergence de la longueur de corrélation soit interrompue. La singularité essentielle ne devrait à priori pas être observée, mais là encore, l'adsorption de l'espèce la plus contrastée sur la surface libre lors de l'approche de la démixtion devrait provoquer, du fait du potentiel répulsif, l'accroissement de la réflectivité au bord du plateau de réflexion totale. L'influence relativement faible de l'atténuation par les ménisques (chapitre 5) dans le cas du mélange perfluorohexane-hexane, nous a conduit à choisir ce mélange pour entamer cette étude non-critique. Contrairement au mélange méthanol-cyclohexane, on ne dispose pas de références pouvant indiquer que ce mélange présente une transition de mouillage du premier ordre qui conditionne l'existence de la ligne de prémouillage. Cet aspect rend donc discutable le choix de ce mélange. En ce sens, le choix du mélange méthanol deutéré-cyclohexane serait plus judicieux. Cependant, le premier objectif de l'expérience réside dans l'analyse de l'évolution des paramètres du profil en fonction de l'écart à la valeur critique, ce qui, comme nous allons le voir, présente un certain nombre de difficultés. De plus, les effets de ménisques, très important pour le mélange méthanol deutéré-cyclohexane, constituent un obstacle trop important pour une étude où le profil est inconnu.

6.2 Description de l'expérience

Le principe de l'expérience est le même que lors de l'étude de l'adsorption critique, à savoir, l'approche progressive de la démixtion selon un isochore. La même procédure a été appliquée sur différentes composition de mélange : $\phi = 0.48, 0.46, 0.43, 0.40$ et 0.375 en fraction volumique de perfluorohexane, l'isochore critique correspondant à une fraction volumique $\phi = 0.47$. Etant donné que la densité de longueur de diffusion de l'hexane est plus faible que celle du perfluorohexane, augmenter la quantité de molécules d'hexane conduit donc à diminuer la densité moyenne (Nb) de longueur de diffusion du mélange. Puisque l'on travaille à angle d'incidence constant, la conséquence directe de cela est l'augmentation de la longueur d'onde de coupure λ_c donnée par :

$$\lambda_c = \theta_0 \sqrt{\frac{\pi}{(Nb)}}$$

Or, le faisceau de neutrons, dont l'intensité est exponentiellement décroissante aux grandes longueurs d'onde, n'est plus exploitable au-delà de $\lambda = 25\text{\AA}$ en raison du faible taux de comptage obtenu alors. Ainsi, pour maintenir la longueur d'onde critique dans le domaine utilisable, il est nécessaire de diminuer l'angle d'incidence.

L'évolution de la turbidité à l'approche de la démixtion sera modifiée par rapport à l'isochore critique, le phénomène d'opalescence étant alors moins important. Cependant, il reste suffisant pour provoquer une chute significative de la transmission à l'approche de la transition et permettre le contrôle de cette approche. Aucune modification technique du montage expérimental n'a été nécessaire, la cellule, le thermostat et le système de régulation de température sont donc les mêmes que lors de l'étude au point critique.

6.3 Résultats

Les mesures ont été effectuées sur le réflectomètre EROS. Les différentes compositions du mélange sont obtenues par dilution, à partir d'un échantillon initial préparé par pesée. L'angle d'incidence est fixé à $\theta_0 = 0.33^\circ$, ce qui permet de maintenir les longueurs d'onde critiques dans le domaine utilisable pour chaque concentration. Chaque spectre est compté pendant une heure. La figure 6.2 présente le résultat de ces mesures. Pour une meilleur lisibilité, seule une partie des spectres obtenus pour chaque concentration est représentée. Des mesures de transmission nécessaires la correction de "l'effet de ménisque", ont également été effectuées.

Les deux premières séries de spectres ((a) et (b)) correspondent aux concentrations situées de part et d'autre de la composition critique ($\phi = 0.47$ en fraction volumique de perfluorohexane). L'évolution des spectres de réflectivité correspond à ce qui est attendue et présente un comportement très proche du comportement critique. L'allure des spectres commence à changer à partir de la série (c) jusqu'à présenter un comportement très différent sur les deux dernières séries.

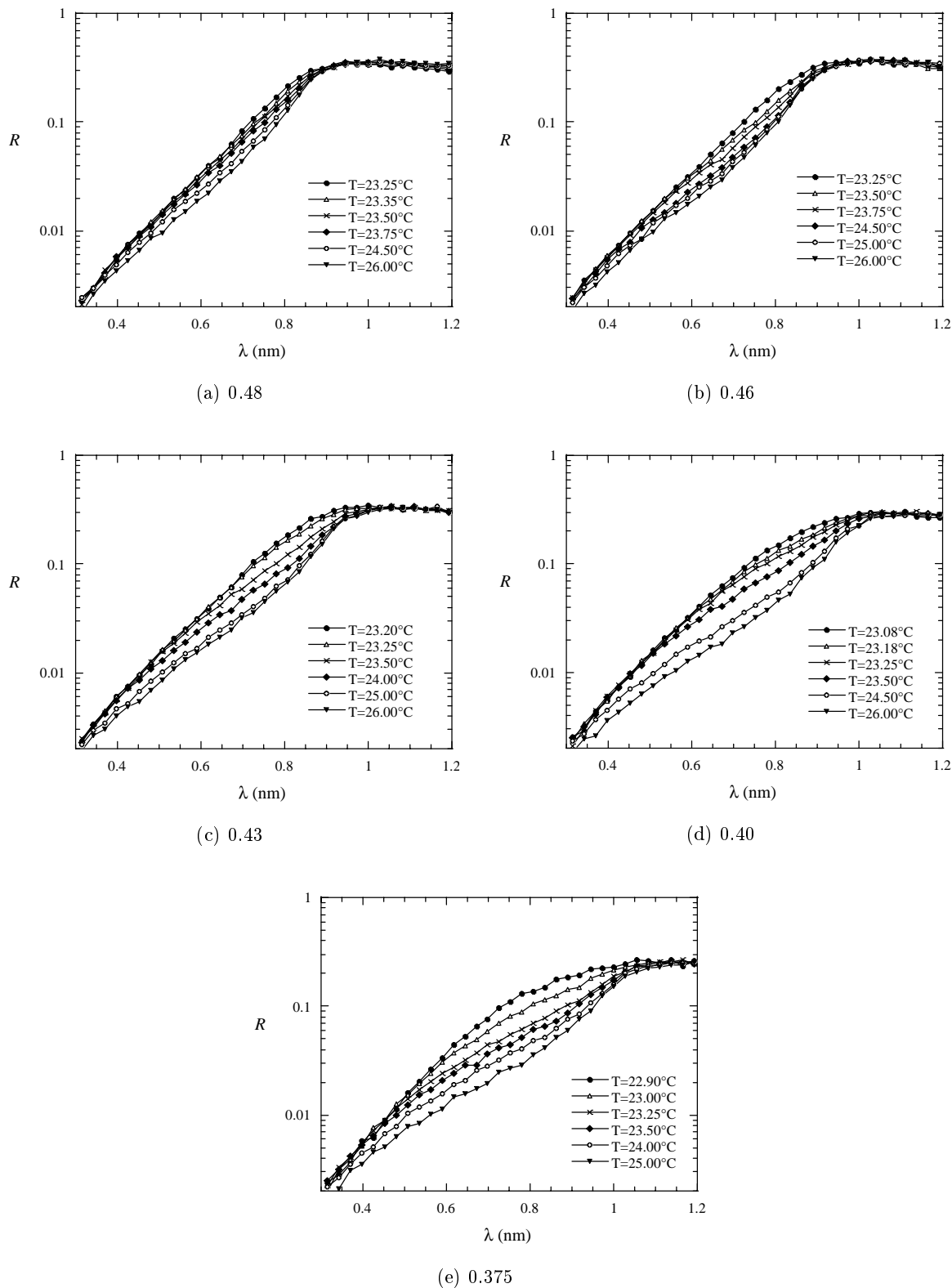


FIG. 6.2 – Réflectivité sur la surface libre d'un mélange de perfluorohexane-hexane pour des fractions volumique de perfluorohexane non critique : $\phi = 0.48$ (a), 0.46 (b), 0.43 (c), 0.40 (d), 0.375 (e). Les températures de démixtion déterminées par les mesures de turbidité sont : 23.00°C (a), 23.20°C (b), 23.18°C (c), 23.05°C (d) et 22.80°C (e).

Qualitativement, les modifications observées semblent importantes et apparaissent relativement rapidement par rapport à l'isochore critique.

6.4 Analyse et conclusion

La mise en oeuvre de cette analyse est délicate et pose un certain nombre d'interrogations. La longueur de corrélation ne peut plus être définie selon $\xi = \xi_0 t^{-\nu}$, valable le long de l'isochore critique. Celle-ci peut néanmoins être déterminée selon une formule d'interpolation en utilisant une représentation paramétrique de l'espace thermodynamique [96]. Cette représentation permet de définir le paramètre d'ordre \tilde{m} et la température réduite \tilde{t} selon :

$$\tilde{m} = m_0 R^\beta \theta$$

$$\tilde{t} = h_0 B^{\beta\delta} h(\theta)$$

où m_0 et h_0 sont des constantes dépendant du système. Les paramètres R et θ permettent de définir les coordonnées d'un point de l'espace par rapport à la position critique. La longueur de corrélation peut alors être paramétrée selon :

$$\tilde{\xi}^{-1}(R, \theta) = \xi_0^{-1} R^\nu x(\theta)$$

où ξ_0 est l'amplitude de la longueur de corrélation. $x(\theta)$ est défini, en première approximation, selon une forme polynomiale telle que :

$$x(\theta) = 1 + \sum_{i=1}^N a_i \theta^{2i}$$

pour laquelle, les coefficients a_i et leur nombre N sont déterminés à partir des relations universelles entre les amplitudes de la longueur de corrélation et de la susceptibilité.

L'analyse a été entreprise pour les deux concentrations situées de part et d'autre de la composition critique (séries (a) et (b), figure 6.2), en utilisant la formulation de Liu-Fisher, la longueur de corrélation étant paramétrée selon la description précédente. La procédure d'analyse est la même que celle mise au point lors de l'étude du profil critique, Celle-ci est donc longue et délicate. Dans l'état actuel des choses, les calculs n'étant pas terminés, nous ne pouvons fournir qu'une tendance. Celle-ci, pour les deux séries de spectres analysés, semblent favoriser une décroissance purement exponentielle du profil et la disparition de la loi de puissance dans la fonction de Liu et Fisher.

La tendance actuelle doit être confirmée, et les calculs se poursuivent. Cependant, deux remarques peuvent être faites. D'une part, on ne dispose pas d'arguments théoriques permettant de prédire la forme du profil d'adsorption en dehors de l'isochore critique. Ainsi, l'utilisation

de la fonction de Liu-Fisher peut être remise cause. D'autre part, il est très difficile de discerner la partie en loi de puissance, si la longueur de corrélation reste finie et petite, ce qui permet d'expliquer vraisemblablement la décroissance purement exponentielle mise en évidence par l'analyse.

CHAPITRE VII

Chapitre 7

Adsorption à l'interface solide-liquide : étude par réflectivité de neutrons

7.1 Vers un système plus réaliste

L'ensemble des résultats obtenus sur la surface libre de mélanges binaires montrent que la technique de réflectivité de neutrons est un outil puissant, bien adapté à la modélisation des processus d'adsorption aux interfaces. Nous avons donc pu entamer l'étape suivante de notre démarche qui consiste à appliquer cette technique à l'étude d'un système plus réaliste de type eau/polluant/sol.

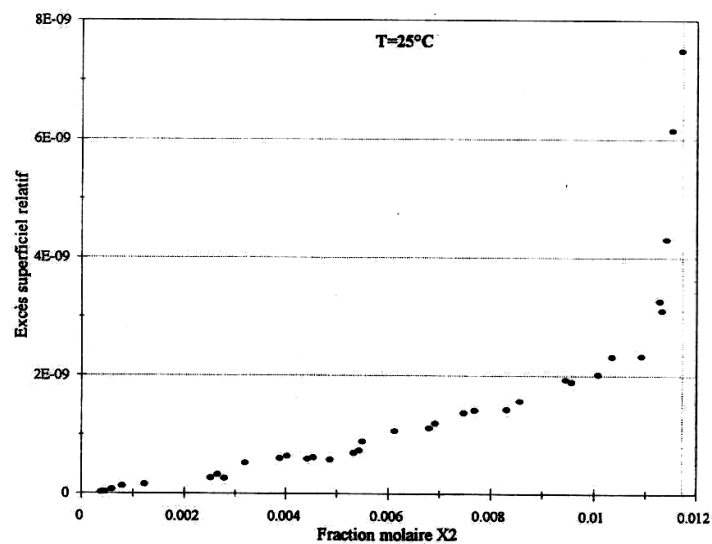
Nous avons choisi de travailler sur le système eau-2,5 diméthylpyridine au contact avec un substrat composé de silice. Le choix de ce système se comprend pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la 2,5 diméthylpyridine (2,5 DMP) constitue un modèle acceptable d'hydrocarbure liquide. D'autre part, ce système a fait l'objet de nombreuses études expérimentales qui ont pu mettre en évidence un certain nombre de propriétés de mouillage et d'adsorption [25, 30, 98, 99, 100].

Le mélange eau-2,5DMP est un mélange binaire partiellement miscible qui présente un point critique inférieur. Dans la région diphasique, il présente une transition de mouillage du premier ordre, au contact du verre. Pour la zone de température comprise entre la température critique T_c inférieure et la température de transition de mouillage T_w , la phase riche en eau mouille complètement le verre, et pour une température supérieure à T_w , il y a mouillage partiel, c'est à dire que les deux phases sont en contact avec le substrat.

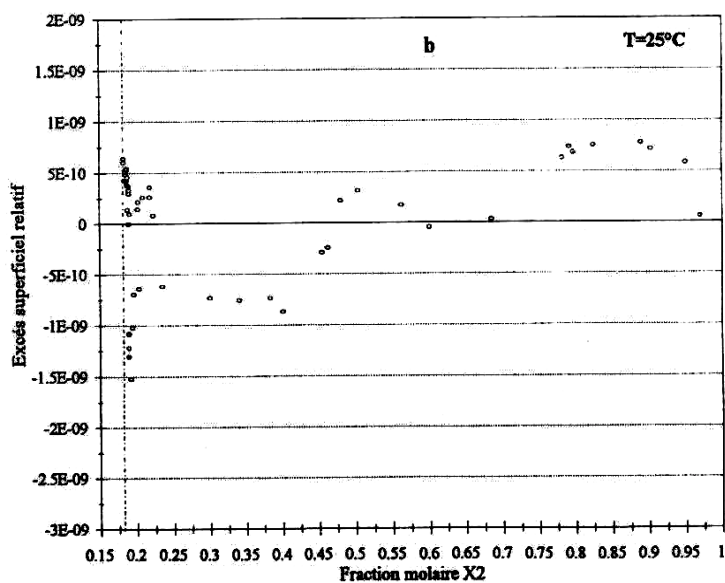
Dans la théorie de Cahn [1], une transition de mouillage du premier ordre s'accompagne d'une transition de prémouillage, située dans la région monophasique du diagramme de phase, constituant un changement de régime entre un régime de faible adsorption et un régime de

forte adsorption à l'approche de la démixtion. C'est une démixtion de surface correspondant à la nucléation du film de mouillage qui va se former dans le diphasique. Cette transition de prémouillage a été mise en évidence expérimentalement par A. Hamraoui [30, 99] sur le système eau-2,5 DMP au contact de billes de silice. A partir d'une méthode gravimétrique, la méthode des restes, des isothermes d'adsorption ont été réalisées de part et d'autre de la courbe de coexistence. La figure 7.1 présente un exemple de deux isothermes à 25°C , en solution diluée de 2,5 DMP (*a*) et en solution concentrée de 2,5 DMP (*b*). Le paramètre mesuré est une grandeur thermodynamique Γ_{21} appelé excès superficiel relatif, caractérisant l'adsorption préférentielle d'un des composés du mélange (l'indice 2 désigne la 2,5 DMP) par rapport à l'autre sur la surface. Ce travail montre que c'est la 2,5DMP qui s'adsorbe préférentiellement pour les solutions diluée. En solutions concentrées, l'adsorption est caractérisée par des oscillations de l'excès superficiel relatif. L'analyse des ces données a permis de montrer l'existence d'une transition de prémouillage dans cette zone de concentration (figure 7.2).

Le système eau-2,5 DMP constitue donc une base intéressante pour aborder une étude en réflectivité de neutrons. Cette technique dispose d'une résolution suffisante pour l'observation de phénomènes aux échelles microscopiques qui devrait permettre de mieux comprendre par exemple, comment les molécules s'organisent à l'interface lors de la transition. Ce type d'information, qui pourrait apporter des éléments de réponse dans la compréhension des mécanismes environnementaux, n'est en effet pas accessible par les études thermodynamiques menées jusqu'à présent. Ces méthodes ne permettent pas d'avoir accès à une mesure directe du phénomène et d'extrapoler les interprétations en terme d'organisation moléculaire.



(a)



(b)

FIG. 7.1 – Isothermes d'adsorption du mélange eau-2,5DMP sur la silice en solution diluée (a) et en solution concentrée (b) réalisées à 25° C, d'après la référence [99].

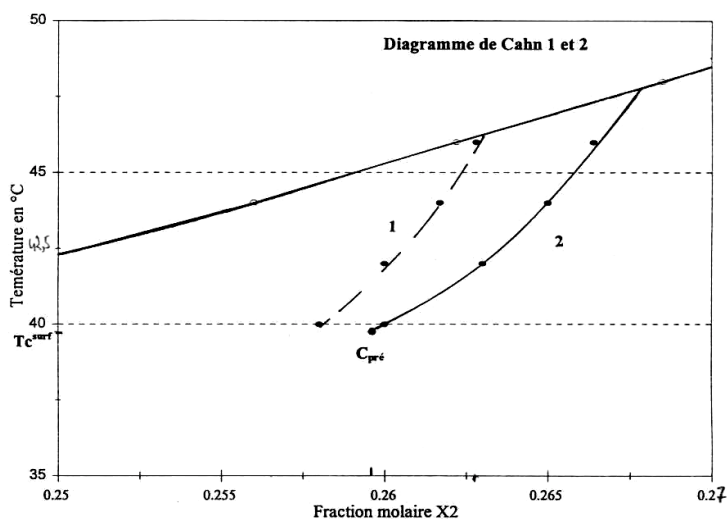
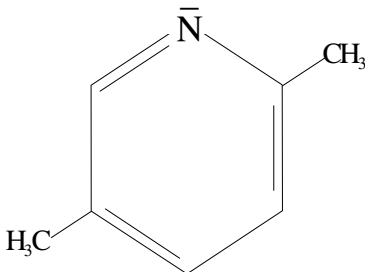


FIG. 7.2 – Ligne de prémouillage déterminée expérimentalement par Hamraoui [99] d'après l'analyse des isothermes d'asorption du mélange eau-2,5DMP sur la silice.

7.2 Description du système

7.2.1 Le mélange H₂O-2,5 DMP

La 2,5 DMP (C₇H₉N) a pour formule développée :



Ses propriétés physiques et thermodynamiques sont :

- Masse moléculaire : 107.16 g.
- Point d'ébullition : 157°C.
- Indice de réfraction : $n_D^{20} = 1.4991$.
- $pK_B = 7.60$.

Le diagramme de phase en fonction de la température a été déterminé par Andon et Cox [101]. En forme de boucle, il présente un point critique supérieur, de coordonnées : $T_c = 206.9^\circ C$ et $P_c = 38\%$ (pourcentage en poids de la 2,5 DMP), et un point critique inférieur, de coordonnées : $T_c = 13.1^\circ C$ et $P_c = 27\%$.

D'un point de vue neutronique, nous devons faire face à un problème de contraste. En effet, le mélange est essentiellement constitué d'espèces hydrogénées, donc peu réfléchissantes. De plus, les densités de longueur de diffusion des deux espèces, $(Nb)_{H_2O} = -0.56 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$

et $(Nb)_{C_7H_9N} = 1.16 \cdot 10^{-6} \text{Å}^{-2}$, sont proches, ce qui constitue un handicap étant donné que la sensibilité de la mesure de réflectivité dépend directement de la différence des densités de longueur de diffusion des deux composants du mélange.

Une solution pour améliorer le contraste, est de substituer les atomes d'hydrogènes d'un des deux constituants par des atomes de deutérium. Dans notre cas, la substitution la plus simple à effectuer, est de remplacer l'eau légère par de l'eau lourde D_2O . La substitution des atomes d'hydrogènes de la 2,5 DMP est également possible, mais constitue, en pratique, une synthèse chimique délicate.

7.2.2 Le mélange D_2O -2,5 DMP

Pour anticiper le problème de contraste relatif au mélange eau-2,5 DMP pouvant rendre impossible la mise en évidence des phénomènes recherchés lors d'une mesure de réflectivité, nous avons décidé d'étudier en parallèle le mélange D_2O -2,5 DMP. La densité de longueur de diffusion de l'eau lourde : $(Nb)_{D_2O} = 6.4 \cdot 10^{-6} \text{Å}^{-2}$, permet d'augmenter significativement la différence d'indices des constituants du mélange et donc la sensibilité de la mesure. Cependant, cette substitution amène certaines difficultés. En effet, il est connu [102] que la substitution de l'eau légère par de l'eau lourde dans le cas de mélanges binaires, modifie significativement les propriétés en volume du mélange et donc la courbe de coexistence. D'autre part, nous ne connaissons pas les conséquences de cette substitution sur les propriétés de surface, donc d'adsorption et de mouillage.

Ces questions nous ont amené à effectuer des mesures préalables à l'étude en réflectivité de neutrons sur le mélange D_2O -2,5DMP.

Détermination du diagramme de phase

La courbe de coexistence de ce mélange a été déterminée à l'aide de la méthode décrite dans le chapitre 4 de ce travail. La figure 7.3 présente le résultat de ces mesures en coordonnées (température, fraction volumique et température, fraction molaire). Par rapport à la courbe de coexistence du mélange eau légère-2,5DMP, la température critique est abaissée d'environ $5^\circ C$. On peut également noter que la forme de la courbe est modifiée, la branche droite de la courbe est beaucoup plus abrupte que dans le cas de l'eau légère.

Isotherme d'adsorption

Que les propriétés de volume du mélange soient modifiées par la substitution ne constitue en soi pas une difficulté à partir du moment où on est en mesure d'évaluer ces modifications par la détermination du diagramme de phase. La question concernant les conséquences sur les propriétés de surface est plus préoccupante car cela concerne directement les phénomènes qui nous intéressent. Pour vérifier l'influence éventuelle de l'eau lourde sur ces propriétés, nous avons

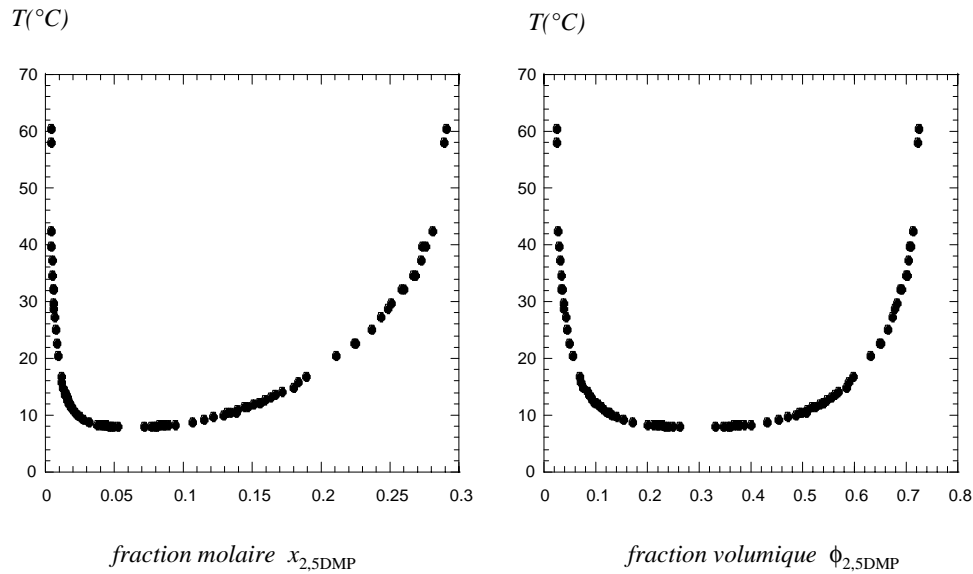


FIG. 7.3 – Diagramme de phase du mélange D_2O -2,5DMP déterminé à partir de mesures d'indices de réfraction en fraction molaires (à gauche) et en fraction volumiques (à droite).

réalisé une isotherme d'adsorption du mélange au contact de billes de silice. La silice utilisée (Aerosil 200) est la même que celle qui a servie à la réalisation des isothermes d'adsorption de part et d'autre de la courbe de coexistence sur le mélange eau-2,5DMP. La réalisation d'une telle isotherme pour des solutions concentrées en 2,5DMP nécessite l'utilisation d'un réfractomètre différentiel. C'est une méthode difficile et dont l'apprentissage est souvent très long. De ce fait, et pour des contraintes de temps, nous avons décidé d'effectuer ces mesures pour des solutions diluées en 2,5 DMP. Dans cette partie du diagramme de phase, les mesures sont moins contraignantes, et nous permettront de nous faire plus rapidement une idée. Le paramètre mesuré est l'excès superficiel relatif Γ_{21} défini comme :

$$\Gamma_{21} = \Gamma_2 - \left(\frac{x_2}{1 - x_2} \right) \Gamma_1$$

L'indice 2 représente la 2,5DMP et l'indice 1 l'eau lourde. x_2 est la concentration en fraction molaire, Γ_1 et Γ_2 sont les excès superficiels absolus. Le paramètre accessible expérimentalement est le Γ_{21} selon :

$$\Gamma_{21} = n^0(x_2^0 - x_2)/x_1 m.s$$

n^0 est le nombre de moles d'eau et de 2,5DMP dans la solution initiale, m la quantité d'adsorbant en grammes et s la surface spécifique de l'adsorbant ($m^2.g^{-1}$).

Les mélanges 2,5DMP- D_2O sont préparés par pesée et sont mis en contact avec la silice. Les échantillons sont agités à température constante pendant environ deux heures, puis centrifugés. Le surnageant est dosé par spectrophotométrie U.V., ce qui permet de calculer la fraction molaire

x_2 de la solution en équilibre avec la phase adsorbée. Connaissant la fraction molaire x_2^0 initiale de la solution, on en déduit la quantité Γ_{21} .

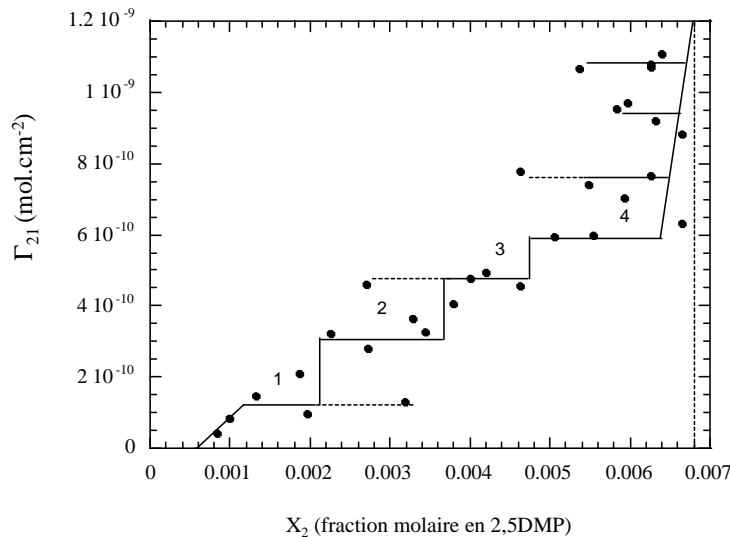


FIG. 7.4 – Isotherme d'adsorption du mélange D_2O -2,5DMP sur la silice à $30^\circ C$. Le trait continu caractérise l'évolution générale de l'isotherme calculée à partir de l'isotherme du mélange H_2O -2,5DMP sur la silice figure 7.1(a). Les traits en pointillés caractérisent des états métastables de l'adsorption.

L'étude des isothermes d'adsorption ($\Gamma_{21} = f(x_2)$) du mélange eau-2,5DMP [98, 99, 100] sur la silice dont un exemple est présenté (figure 7.1(a)) ont permis de mettre en évidence certaines particularités. La plus singulière est la présence de paliers successifs correspondant au nombre de couches de 2,5DMP adsorbée sur la surface. Ce calcul est effectué en supposant que la molécule est adsorbée à plat. L'autre caractéristique est la mise évidence d'états métastables caractérisés par la prolongation des paliers.

L'isotherme que nous avons réalisée à $30^\circ C$ du mélange D_2O -2,5DMP sur la silice est présentée figure 7.4. Sur la base de l'isotherme correspondante effectuée sur le mélange contenant de l'eau légère comportant un grand nombre de points expérimentaux, nous avons représenté en traits continus, les paliers caractéristiques du nombre de couche de 2,5DMP adsorbées et les états métastables en traits pointillés. Bien entendu, le nombre de points expérimentaux mesurés n'est pas suffisant pour permettre de valider de façon certaine une telle interpolation. Cependant, on peut tout de même constater une assez bonne cohérence entre les point expérimentaux et ce que l'on attend, ce qui est suffisant en terme de vérification. Il n'apparaît pas en effet de comportement singulier de l'adsorption lié à la substitution de l'eau légère par de l'eau lourde.

7.2.3 Préparation du substrat

Nous avons choisi de travailler avec un monocristal de quartz de dimensions ($60 \times 20 \times 7$ mm), dont les deux faces ont été polies. Chimiquement le quartz massif est composé de molécules de SiO_2 , et la surface présente une couche superficielle plus ou moins hydratée de 15 à 25 Å d'épaisseur. La rugosité de la couche superficielle est relativement faible, de l'ordre de 5 Å. Le contrôle de l'état de cette surface est un élément capital pour ce type d'expérience. Une modification de la nature chimique de la surface, par exemple induit par la présence d'impuretés organiques, peut en effet influencer les propriétés d'adsorption. C'est pourquoi, il nous faut disposer d'un protocole de nettoyage permettant d'obtenir un état de surface identique pour chaque expérience.

On procède selon plusieurs étapes : on commence le nettoyage par un traitement photochimique ultraviolet/ozone. La surface du monocristal est soumise à une irradiation ultraviolette (UV) pendant une heure. Les espèces ionisées O^- et O^{2-} et l'ozone créées par photodissociation, oxydent les premières traces organiques présentes sur la surface. On immerge ensuite le cristal dans un mélange acide sulfurique H_2SO_4 -eau oxygénée H_2O_2 (70/30, en proportions volumiques) pendant 40 minutes, c'est à dire jusqu'à arrêt de l'effervescence et évaporation de l'eau oxygénée. Cette solution ("mélange pirhana"), fortement oxydante, dégrade les composants organiques présents sur la surface. Le cristal est rincé abondamment à l'eau pure, puis séché à l'étuve à 60°C . Cette opération est effectuée en début de chaque expérience et permet de contrôler l'état initial de la surface. Cependant, nous ne disposons pas de technique permettant de déterminer les paramètres qui définissent cet état tels que, le taux d'hydratation où la structuration des molécules à l'interface. Comme nous le verrons au travers de nos résultats, ce paramètre constitue une source d'incertitude importante dans l'expérience et peut poser des problèmes de reproductibilité de la mesure.

7.3 Les premiers tests effectués

7.3.1 Configuration expérimentale

Afin de vérifier la faisabilité de l'expérience et surtout la nécessité ou non de la substitution de l'eau légère par l'eau lourde dans le mélange, une série de tests a été entreprise. Une cellule spécifique a été usinée (figure 7.5), composée de deux parties en inox. La partie inférieure sert de support au substrat de quartz, la partie supérieure comprend un réservoir pour le mélange. Les deux parties sont pressées l'une contre l'autre, l'étanchéité étant assurée par un joint en Viton recouvert d'un film de téflon. Pour éviter toute pollution, les composants de la cellule sont soigneusement nettoyés à l'alcool et séchés à l'étuve avant le montage. La cellule est placée dans un thermostat en dural sur les parois duquel sont collées des résistances chauffantes. La régulation est effectuée par le biais d'une sonde de platine, fixée sur l'une des parois latérale

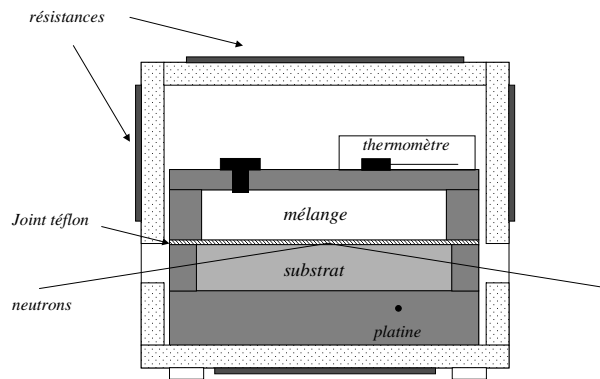


FIG. 7.5 – Cellule et thermostat utilisés pour les mesures de réflectivité de neutrons à l'interface solide-liquide, en coupe vue de côté.

du thermostat et relié à un système PID (ATNETM) qui délivre un courant régulé utilisé pour commander le signal de chauffe. L'ensemble est piloté par un ordinateur. La température est mesurée par un thermomètre à quartz placé sur la cellule, l'ensemble est enrobé par un isolant.

7.3.2 Résultats

Cette série de tests a été effectuée sur le réflectomètre EROS selon la technique du temps de vol. Les mélanges eau-2,5DMP et D₂O-2,5DMP ont été préparés pour des concentrations où la transition de prémouillage est susceptible d'être observée (70% en fraction volumique de 2,5DMP équivalent à une fraction molaire de 0.267). Les spectres de réflectivité sont enregistrés par paliers de température, en partant d'une température suffisamment éloignée de la température de démixtion jusqu'à la transition de phase. La température de démixtion, estimée par rapport au diagramme de phase, est vérifiée par observation visuelle du mélange dans la cellule.

La figure 7.6 présente les résultats obtenus avec le mélange contenant de l'eau légère. Pour des raisons de lisibilité de la figure, seule une partie des spectres enregistrés sont représentés. Chaque spectre a été mesuré pendant deux heures et l'angle d'incidence est fixé à $\theta_0 = 1^\circ$. La figure 7.7 présente les spectres obtenus pour le mélange contenant de l'eau lourde. Les temps de comptage sont de une heure et l'angle d'incidence égal à 0.6° .

La série de spectres enregistrée sur le mélange contenant de l'eau légère nous montre une faible évolution de la forme des courbes en fonction de la température lorsqu'on se rapproche de la transition de phase. Au contraire, on peut constater une forte évolution de l'allure des spectres de réflectivité en fonction de la température lorsqu'on substitue l'eau légère par de l'eau lourde. Ceci semble confirmer l'hypothèse selon laquelle le contraste neutronique entre l'eau légère et la 2,5DMP est insuffisant pour étudier les phénomènes d'adsorption en réflectivité de neutrons. Aucune analyse précise n'a pu être effectuée sur ces séries de spectres. Cependant, ce test comparatif nous suffit pour mettre en évidence le fait que la substitution de l'eau légère par

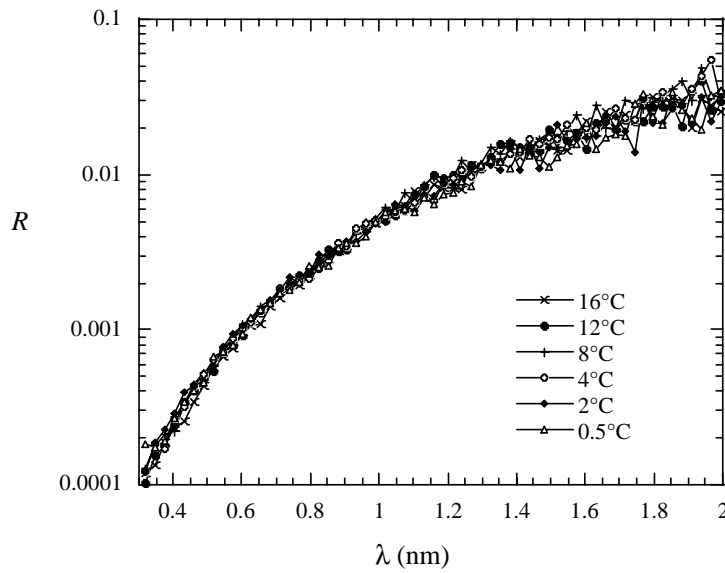


FIG. 7.6 – *Réflectivité de neutrons sur la surface du substrat de quartz au contact d'un mélange H_2O -2,5DMP en fonction de l'écart à la température de démixtion.*

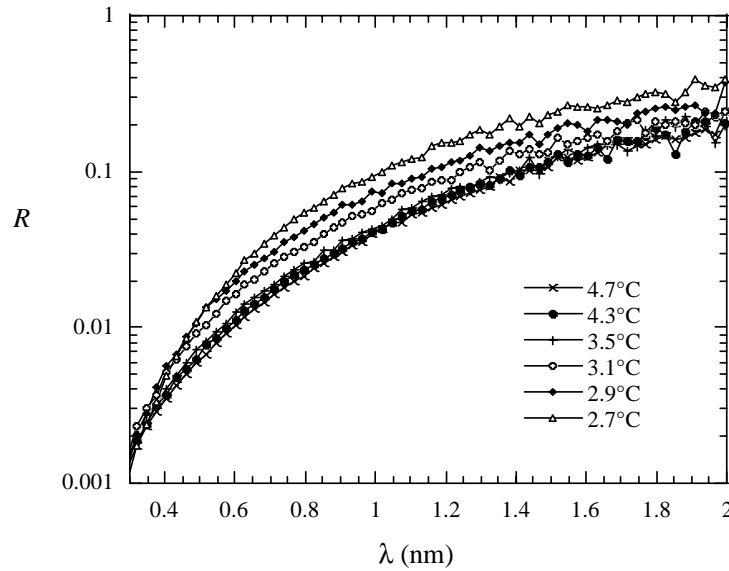


FIG. 7.7 – *Réflectivité de neutrons sur la surface du substrat de quartz au contact d'un mélange D_2O -2,5DMP en fonction de l'écart à la température de démixtion.*

l'eau lourde paraît indispensable si l'on veut engager une étude systématique.

Comme nous l'avons vu précédemment, la courbe de coexistence du mélange eau-2,5DMP est modifiée lorsqu'on remplace l'eau légère par de l'eau lourde. La conséquence de cela est la modification de la position, si elle existe sur ce système, de la ligne de transition de prémouillage.

Sachant que de plus, cette ligne est située dans une gamme très restreinte de concentration et de température, cela rend son exploration d'autant plus délicate. Cependant, ce problème peut être surmonté en élargissant l'étude à une gamme de concentration plus étendue. Même si nous manquons d'informations nous permettant d'être certains de l'existence et de position de la transition de prémouillage dans le cas du système contenant de l'eau lourde, ce type d'exploration le long de la courbe de coexistence nous paraît intéressant et complémentaire de ce que nous avons étudié au point critique.

7.4 Etude le long de la courbe de coexistence

7.4.1 Evolution du dispositif expérimental

La mise en oeuvre d'une large exploration du diagramme de phase nous a obligé à apporter des améliorations au dispositif expérimental initial. La première contrainte à résoudre étant de trouver un moyen de réguler la température de l'échantillon sous la température ambiante de façon à pouvoir couvrir une échelle étendue de température (environ de 10 à 50°C). Pour ce faire, une gaine de ventilation, reliée à un climatiseur, est placée au dessus du thermostat. De plus, le thermostat est posé sur un support de cuivre, munie d'un système de circulation d'eau relié à un bain thermostaté réfrigéré. Le reste de la chaîne de régulation est identique à celle décrite précédemment. En refroidissant simultanément le thermostat par air et par eau, nous sommes ainsi parvenu à réguler la température de l'échantillon jusqu'à 13°C.

La seconde contrainte que nous ayons est de devoir contrôler l'approche de la démixtion du mélange, c'est à dire pouvoir identifier pour chaque concentration la température de transition de phase. Cette détermination est réalisée par une mesure annexe de turbidité, selon le même principe que celle effectuée dans le cadre de l'étude de l'adsorption critique (chapitre 5). Cette mesure se fait à l'aide d'un laser installé sur le thermostat, l'intensité lumineuse transmise par le mélange est mesurée par une photodiode dont le signal est enregistré. Lorsque l'on se place loin du point critique du mélange, la loi d'échelle décrivant la turbidité est modifiée. Cependant, le phénomène d'opalescence apparaissant à l'approche de la démixtion est suffisamment important pour créer une chute de transmission significative.

7.4.2 Résultats

Deux expériences ont été réalisées dans ces nouvelles conditions et ont permis l'acquisition de deux séries de spectres de réflectivité de neutrons sur la surface du quartz au contact d'un mélange D₂O-2,5DMP en fonction de la température et pour différentes concentrations. La procédure employée est de préparer par pesée un échantillon initial concentré. Le substrat est nettoyé selon la procédure décrite précédemment et l'échantillon injecté dans la cellule. Une fois la mesure de réflectivité effectuée pour cette concentration, celle ci est modifiée par dilution,

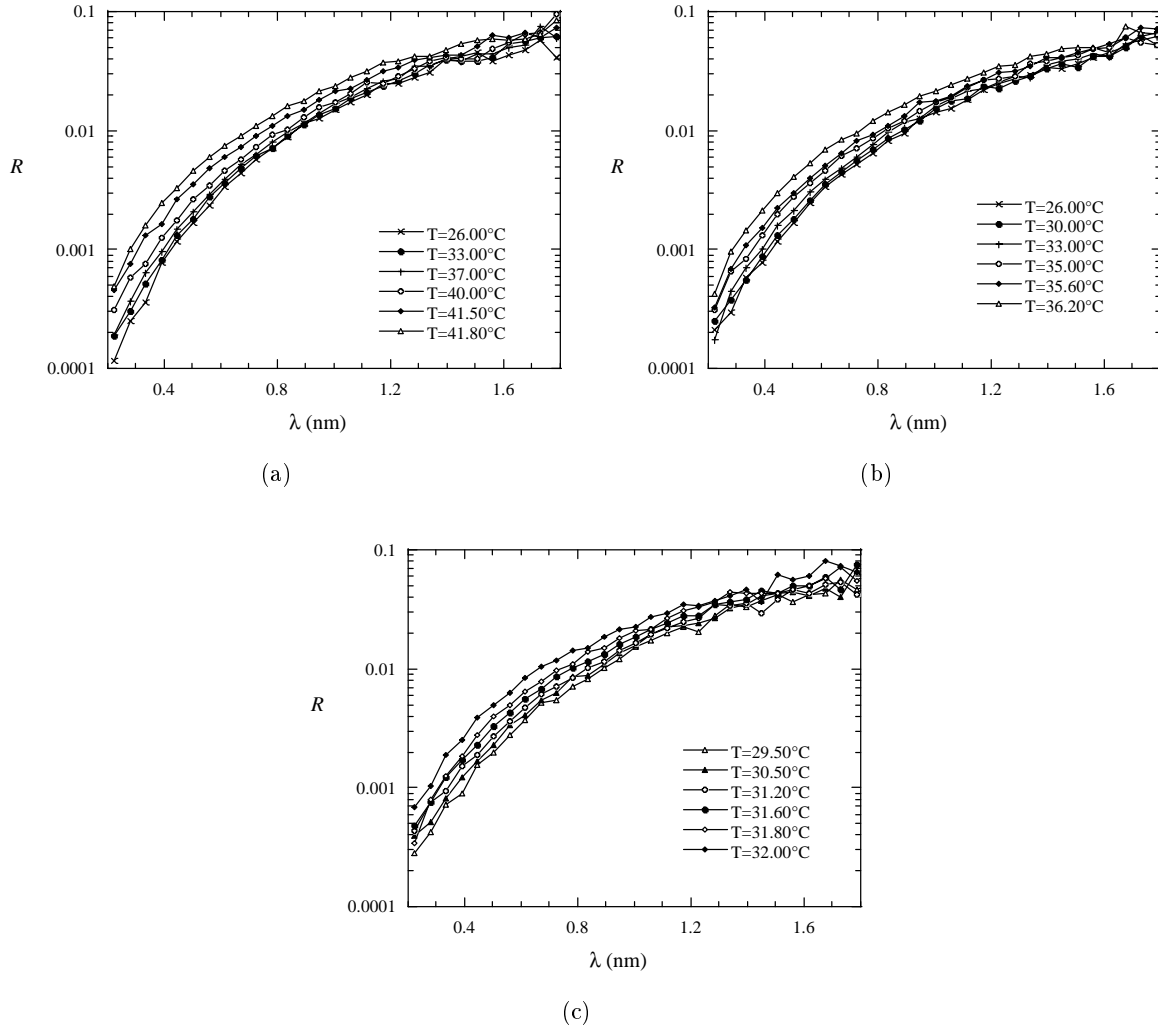


FIG. 7.8 – Première série de spectres de réflectivité du mélange eau lourde-2,5DMP à l'interface avec le quartz en fonction de la température. La courbe (a) correspond à une concentration du mélange égale à 0.71 en fraction volumique de 2,5DMP, la courbe (b) à une concentration de 0.69 et la courbe (c) à une concentration de 0.67. Les températures de démixtion déterminées par les mesures de turbidité sont respectivement pour (a), (b) et (c) : 42.00°C , 36.40°C et 32.20°C .

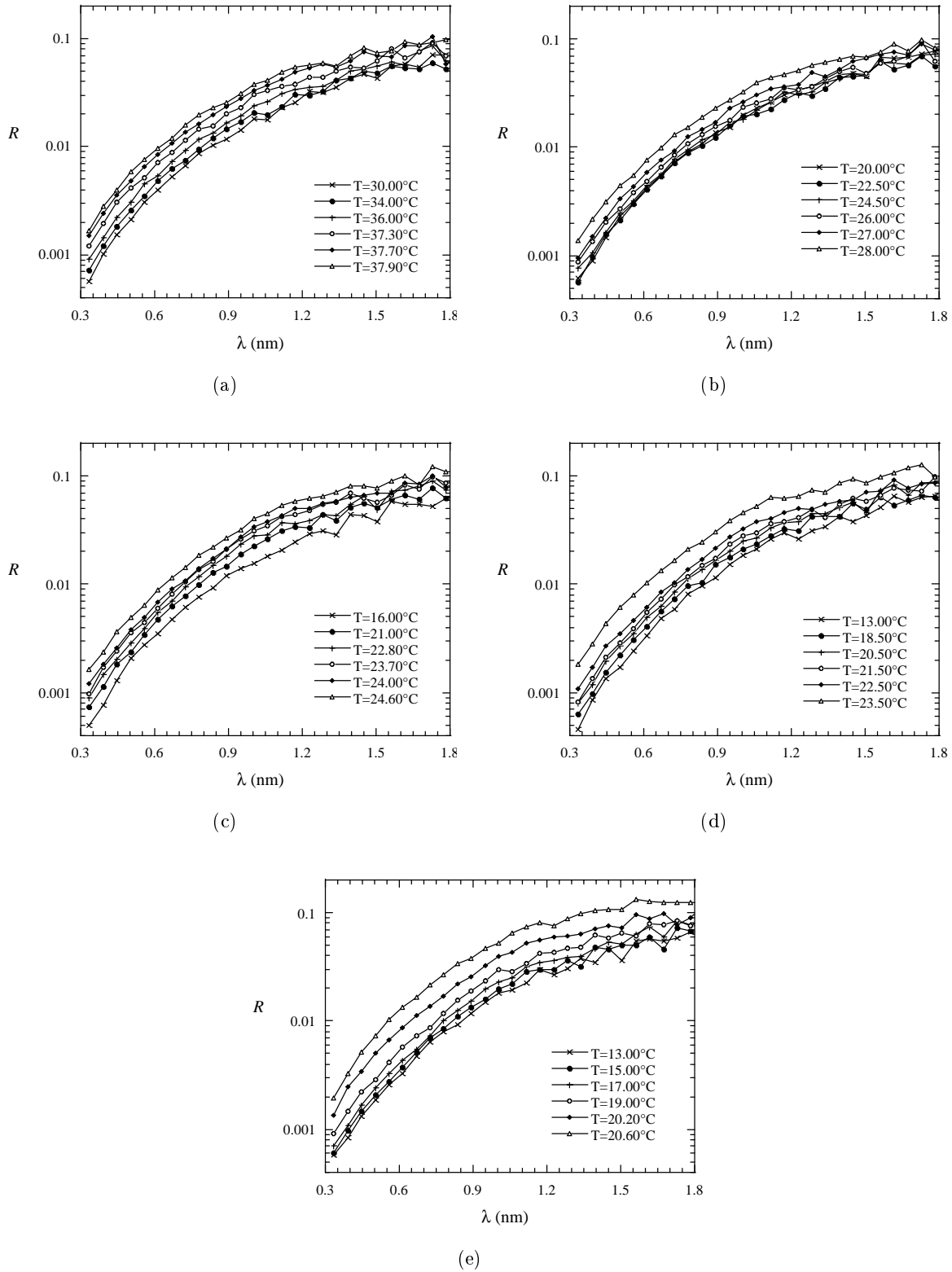


FIG. 7.9 – Deuxième série de mesures de réflectivité du mélange D_2O -2,5DMP à l'interface avec le quartz en fonction de la température. Les courbes (a), (b), (c), (d) et (e) correspondent respectivement aux concentrations $\phi_{2,5DMP} = 0.70, 0.65, 0.63, 0.61$ et 0.59 . Les températures de démixtion déterminées par les mesures de turbidité sont : $28.50, 24.90, 24.00$ et $20.80^\circ C$.

en ajoutant une petite quantité d'eau lourde dans la cellule à l'aide d'une microsiringue. Les temps de mesures restreints dont nous disposons sur le réflectomètre ne nous permettent pas de redémonter, de nettoyer la cellule et de préparer par pesée un nouvel échantillon pour chaque concentration.

La 2,5DMP est un produit Aldrich de pureté 96.00%. Elle est purifiée par distillation avant chaque expérience. L'eau lourde provient de chez Eurisotop avec une pureté de 99,90%. Ces mesures ont été effectuées sur le réflectomètre EROS selon la technique du temps de vol.

La première série de résultats obtenus est présentée figure 7.8. Pour une meilleure lisibilité de ces résultats, seule une partie des spectres enregistrés est présentée. A partir d'un échantillon de concentration initiale en fraction volumique de 2,5DMP égale à 0.71 ($x_{2,5DMP}=0.276$), deux points supplémentaires, $\phi_{2,5DMP}=0.69$ ($x_{2,5DMP}=0.258$) et $\phi_{2,5DMP}=0.67$ ($x_{2,5DMP}=0.241$), ont pu être étudiés. Les trois séries de courbes acquises présentent des évolutions significatives lorsqu'on se rapproche de la transition de phase, qui se traduisent par une augmentation de la réflectivité et les températures de démixtion mesurées sont cohérentes avec celles attendues.

Afin de compléter la gamme de concentration étudiée, nous avons réalisé une seconde série de mesures (figure 7.9). Des spectres de réflectivité ont été enregistrés pour cinq nouvelles concentrations du mélange : $\phi_{2,5DMP}=0.70, 0.65, 0.63, 0.61$ et 0.59 ($x_{2,5DMP}=0.267, 0.225, 0.210, 0.196$ et 0.184). Nous ne pouvons explorer des concentrations plus faibles étant donné que nous sommes limités par la régulation de température. Par ailleurs, étudier des concentrations supérieures à $\phi_{2,5DMP}=0.71$, conduit à atteindre rapidement des températures relativement élevées, ce qui peut mettre à l'épreuve la résistance de la cellule. Nous avons tenté de nous remettre dans des conditions identiques à la première expérience (angle d'incidence, configuration du réflectomètre et temps de comptages) pour disposer d'un ensemble homogène de données expérimentales. Les effets observés sur les spectres de réflectivité sont qualitativement les mêmes que sur la première série de spectres, et semblent même s'accroître lorsque la concentration en 2,5DMP diminue. Les températures de démixtion sont en bon accord avec celles déterminées à l'aide de la courbe de coexistence.

7.5 Analyse

7.5.1 Profil en marche

L'approche de l'analyse de ces expériences est délicate car nous ne disposons pas de modèle théorique permettant de décrire le profil de concentration dans la zone du diagramme de phase que nous avons exploité. Dans ce cas de figure, la démarche habituellement employée est de mener une analyse par étapes, en débutant par un modèle simple que l'on peut faire évoluer par la suite. Ce modèle, illustré sur la figure 7.10, correspond à un profil de concentration en marche et suppose l'existence d'une couche homogène de 2,5DMP d'épaisseur variable, adsorbée sur

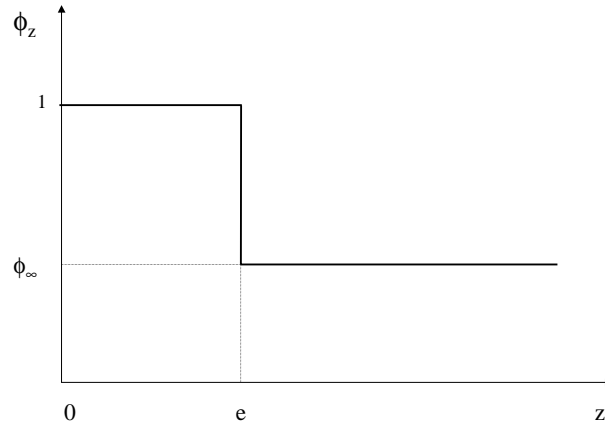


FIG. 7.10 – *Profil de concentration en marche, correspondant à une couche homogène de 2,5DMP adsorbée sur la surface du substrat de quartz.*

le substrat. Bien qu'étant sans doute trop schématique pour décrire précisément les données expérimentales, le choix de ce modèle n'est pas fait au hasard puisque l'étude des isothermes d'adsorption de la 2,5DMP sur des suspensions de silice [100], a permis de mettre en évidence une adsorption en couche (essentiellement de 2,5DMP), appelée "Layering". D'autre part, les simulations présentées figure 7.11, montrent que l'évolution des courbes de réflectivité calculées par un modèle en marche pour plusieurs épaisseurs de 2,5DMP adsorbée sur le substrat est très comparable à ce que l'on peut voir sur les spectres expérimentaux.

Le calcul de la réflectivité induit par un potentiel en marche a été détaillé dans le chapitre 3. Ce calcul, bien que relativement simple, comporte cependant de nombreux paramètres : les densités de longueur de diffusion de tous les composés présents, l'angle d'incidence, la composition du mélange, l'épaisseur de la couche, le facteur de normalisation, la rugosité de l'interface, la résolution et le bruit de fond. Il apparaît donc délicat de tenter d'ajuster simultanément tous ces paramètres pour chaque spectre. Un certain nombre de ces paramètres peuvent être calculés ou estimés indépendamment. Nous avons choisi d'ajuster uniquement l'épaisseur de la couche et le facteur de normalisation en fixant les autres paramètres. Cela permet en outre de limiter le temps de calcul, ce qui est un élément important étant donné le nombre de spectres à traiter.

La première série de données expérimentales a été soumise à cette analyse. Chaque spectre est ajusté séparément. On peut noter une qualité globale des ajustements tout à fait acceptable : on obtiens des valeurs de χ^2 réparties entre 20 et 37 pour 32 points expérimentaux analysés par spectre. La figure 7.12 présente les évolutions de l'épaisseur de la couche de 2,5DMP adsorbée sur le substrat en fonction de la température pour les trois concentrations étudiées pour cette

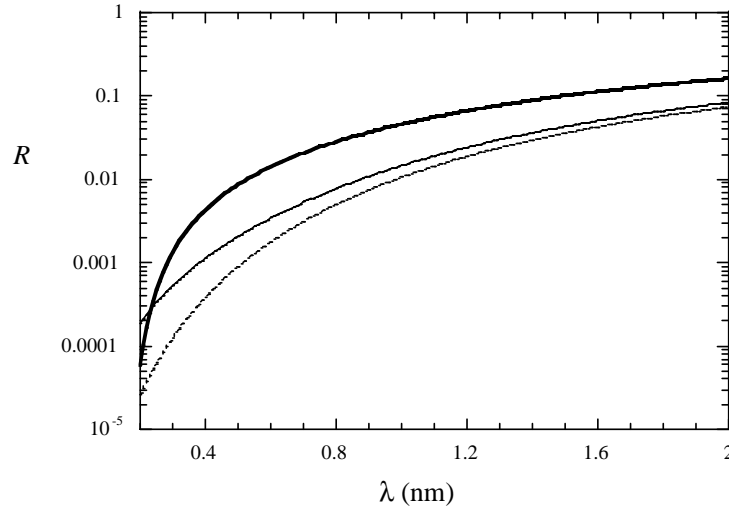


FIG. 7.11 – Simulations de la réflectivité calculée pour un profil en marche. L'angle d'incidence est $\theta_0 = 0.5^\circ$. La concentration du mélange est de 70% en 2,5DMP. La courbe en pointillée correspond au calcul de Fresnel. La courbe en trait fin correspond à une couche adsorbée de 2,5DMP d'épaisseur $e = 30\text{\AA}$ et la courbe en trait épais, une épaisseur de $e = 100\text{\AA}$.

série. On peut donc observer une augmentation croissante de cette épaisseur avec la température, particulièrement à l'approche de la démixtion. Ce résultat est encourageant car une tendance nette en ressort.

La deuxième série de données à également été soumise à cette analyse. Les résultats obtenus sont surprenants par rapport à ce que l'on a pu observer sur la première série de données. Pour l'échantillon le plus concentré $\phi_{2,5DMP} = 0.70$, on retrouve approximativement la même tendance (figure 7.13) caractérisée par une augmentation de l'épaisseur de la couche d'adsorption à l'approche de la démixtion. Cependant, la qualité des ajustements n'est plus aussi satisfaisante. Pour les points suivants, l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'adsorption est beaucoup moins marquée. De plus, on remarque que la qualité des ajustements devient de moins en moins correcte en fonction de la concentration de l'échantillon (en partant du plus concentré au moins concentré). Contrairement à la série précédente, on remarque un fort couplage entre l'épaisseur et le facteur de normalisation appliqué sur le spectre. Ce facteur de normalisation augmente considérablement en fonction de la température et rend difficile la détermination de l'épaisseur. Ainsi, il semble que le modèle utilisé ne soit pas adapté à la description de ces spectres, à l'exception du point relatif à l'échantillon le plus concentré.

Plusieurs hypothèses peuvent tenter d'interpréter les différences observées entre les deux expériences. Tout d'abord, on peut supposer que l'on mette en évidence un comportement différent de l'adsorption en fonction de la concentration, ce qui expliquerait que les quatre

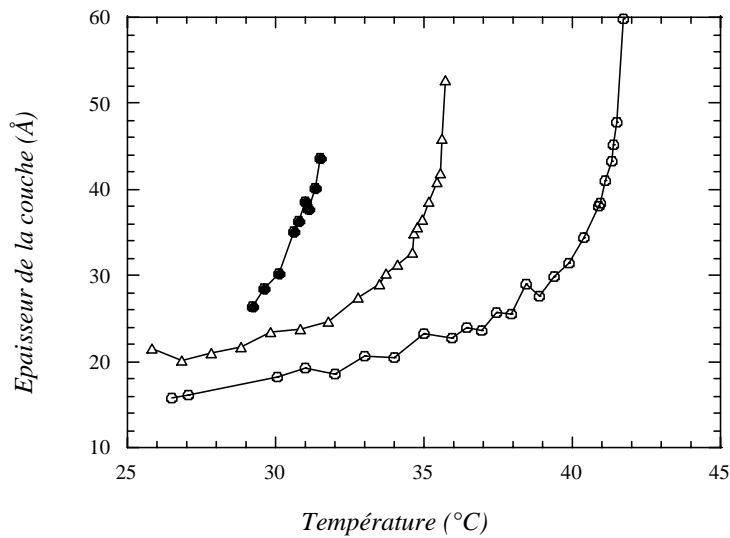


FIG. 7.12 – Evolution de l'épaisseur de la couche adsorbée en fonction de la température, déduit de l'analyse par un profil en marche. Les symboles (○) représentent la série de spectres obtenus sur l'échantillon pour lequel $\phi_{2,5DMP} = 0.71$. Les symboles (Δ) et (●) correspondent respectivement aux échantillons pour lesquels $\phi_{2,5DMP} = 0.69$ et $\phi_{2,5DMP} = 0.67$.

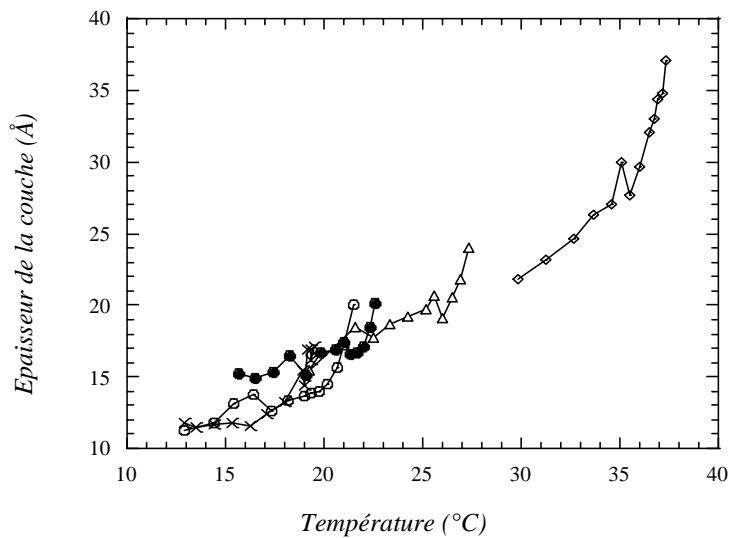


FIG. 7.13 – Evolution de l'épaisseur de la couche adsorbée en fonction de la température pour la deuxième série de spectres. Les différentes concentrations du mélange sont représentées par les symboles : (◇) pour $\phi_{2,5DMP} = 0.70$, (Δ) pour $\phi_{2,5DMP} = 0.65$, (●) pour $\phi_{2,5DMP} = 0.63$, (○) pour $\phi_{2,5DMP} = 0.61$ et (×) pour $\phi_{2,5DMP} = 0.59$.

derniers points de la deuxième série de spectres ne puissent pas être représentés par le modèle en marche. Si tel était le cas, l'échantillon de concentration $\phi_{2,5DMP} = 0.70$ devrait présenter des résultats homogènes avec les échantillons de la première série $\phi_{2,5DMP} = 0.71$ et $\phi_{2,5DMP} = 0.69$. Or, on constate sur ce point de trop grandes distortions avec le modèle pour pouvoir confirmer cette supposition.

La deuxième explication qui nous semble la plus appropriée est que les différences observées sont liées au système étudié et à une évolution de celui-ci au cours de l'expérience. Cette hypothèse revêt deux aspects. En premier lieu, on peut penser qu'une évolution de l'état de surface du substrat dans le temps puisse modifier les propriétés d'adsorption du système et être à l'origine des résultats observés. La nature chimique des composants en présence (la 2,5DMP est une base) peut entraîner des instabilités chimiques conduisant à une modification de l'état de surface. D'autre part, le système eau-2,5DMP présente une certaine instabilité au niveau du phénomène d'adsorption, mis notamment en évidence par le biais des isothermes d'adsorption sur des particules de silice. Ainsi, il devient difficile de développer plus avant une interprétation de ces résultats car ces aspects traduisent un problème de reproductibilité de la mesure qui nécessite d'être étudié en profondeur. Ce type d'étude systématique est cependant délicate à mener sur un appareil de type "grand instrument" tel que la réflectivité de neutrons. Ces résultats montrent la nécessité de disposer d'une technique de laboratoire complémentaire des mesures de réflectivité. Nous avons envisagé une étude en ellipsométrie. Néanmoins les premiers tests effectués révèlent une trop faible différence d'indices de réfraction entre le quartz et la 2,5DMP qui rend difficile cette expérience.

Ces résultats mettent en lumière une autre difficulté de cette expérience, directement liée à la technique de réflectivité. Cela concerne la détermination d'un profil de concentration à partir de données de réflectivité en l'absence de plateau de réflexion totale. En effet, la gamme de longueur d'onde disponible ne permet d'avoir accès qu'à une gamme restreinte de vecteurs d'onde. Ainsi l'extrapolation du calcul à $q = 0$, c'est à dire à la position de la longueur d'onde critique est délicate. On peut donc supposer que l'échec de l'analyse de la deuxième série par le modèle en escalier provient de ce manque d'information. Dans un premier temps, nous avons tenté d'étendre le profil en marche en rajoutant un nombre supérieur de couches adsorbées. Ceci permet notamment de tenir compte de l'influence de l'eau dans les processus d'adsorption. Une telle démarche, qui conduit à augmenter le nombre de paramètres à ajuster dans le modèle, ne peut se faire qu'en fixant les densités de longueur de diffusion de chaque couche, en l'occurrence soit à la valeur de l'eau, soit à celle de la 2,5DMP. Néanmoins, aucune des diverses combinaisons testées n'a été en mesure de fournir une description satisfaisante des données expérimentales. De ce fait, nous avons poursuivi l'analyse en utilisant une méthode plus souple d'inversion des données de réflectivité, correspondant à un profil de concentration triangulaire.

7.5.2 Profil triangulaire

Nous avons poursuivi l'analyse en utilisant un profil de concentration triangulaire décrit sur la figure 7.14. Un tel profil est déterminée par une amplitude α et un paramètre d'extension l . Ce profil est vraisemblablement plus réaliste qu'un profil en marche, puisqu'il permet de prendre en compte le fait que les deux composés du mélange participent au processus d'adsorption. Quant on augmente la température du mélange à composition constante, on se déplace vers une démixtion dont le résultat est l'apparition d'une phase riche en eau. Selon Cahn [1], la surface devrait alors s'enrichir en eau (nucléation de la nouvelle phase).

Il peut être décrit en fonction de la distance z à l'interface comme :

$$\phi_a(z) = \phi_a^\infty + \alpha \left(1 - \frac{z}{l}\right) \quad (7.1)$$

où $\phi_a(z)$ est la fraction volumique du composé préférentiellement adsorbé et ϕ_a^∞ représente la fraction volumique du mélange. Le calcul de la réflectivité pour un potentiel induit par un tel profil a été mené de la même façon que dans le cas de l'étude de l'adsorption critique, c'est à dire par intégration numérique de l'équation de Schrödinger. Les paramètres dépendant des conditions expérimentales tels que l'angle d'incidence, la résolution et le niveau de bruit ont été déterminés à partir de la configuration géométrique du spectromètre et fixés dans les calculs. Ainsi, seules l'amplitude α et l'extension l sont ajustées sur chaque spectre. L'amplitude est définie de façon telle qu'elle permet en fonction de sa valeur (inférieure ou supérieure à 1) l'existence ou non d'une couche homogène du composé préférentiellement adsorbé sur la surface. L'ensemble des données acquises (les spectres de la première et de la deuxième série de mesures) ont été soumises à cette analyse en supposant dans un premier temps que c'est la 2,5DMP qui s'adsorbe préférentiellement.

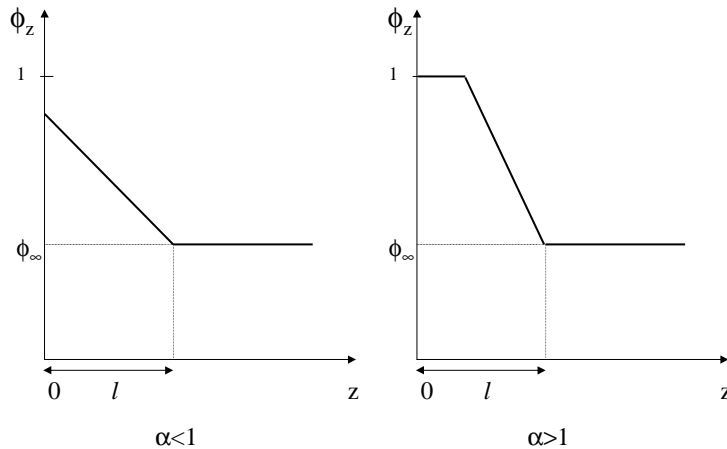


FIG. 7.14 – Représentation d'un profil de concentration triangulaire.

Les résultats de cette analyse sur la première série de spectres ($\phi_{2,5DMP} = 0.71, 0.69$ et 0.67) sont très satisfaisants. Les ajustements sont meilleurs que ceux obtenus avec le profil en marche, ce qui semble confirmer le fait que le modèle triangulaire est mieux adapté à la description des spectres. L'analyse de la deuxième série de résultats par le profil triangulaire donne lieu au même type de problèmes que ceux rencontrés lors de l'analyse avec le profil en marche. Cette série ne peut être correctement ajustée par le modèle triangulaire en ajustant uniquement l'amplitude et l'extension du profil. Ce résultat confirme la difficulté d'analyse de cette série de données et renforce les interrogations émises précédemment concernant la reproductibilité de ce type d'expérience.

Sur la figure 7.15, sont représentées les évolutions des paramètres calculés α et l en fonction de la température pour les échantillons de concentration $\phi_{2,5DMP} = 0.71$ et $\phi_{2,5DMP} = 0.69$. L'information que l'on peut extraire de ce type d'analyse est que la quantité de matière adsorbée à l'interface, égale à l'intégrale du profil, augmente lorsqu'on se rapproche de la transition de phase. De plus, on remarque que les valeurs d'amplitudes, systématiquement supérieures à 1, semblent favoriser l'existence d'une couche homogène de 2,5DMP adsorbée à l'interface. Cette couche varie de 4-5 épaisseurs moléculaires ($20-25\text{\AA}$) jusqu'à 10-12 épaisseurs moléculaires à l'approche de la transition de phase.

L'analyse faite à partir des isothermes d'adsorption [98] selon un modèle semi-empirique, montre que dans cette zone du diagramme de phase, le "Layering" traduit une adsorption en couche de 2,5DMP sur la surface des billes de silice, dont l'épaisseur est de l'ordre d'une vingtaine d'angströms, c'est à dire 4-5 épaisseurs moléculaires. Les ordres de grandeurs estimées à partir des mesures de réflectivité de neutrons sont donc cohérents avec une telle interprétation, uniquement lorsqu'on se situe loin de la transition de phase.

Cette différence observée peut avoir plusieurs explications. Tout d'abord, la géométrie du substrat utilisée dans les deux expériences n'est pas la même. Dans le cas des billes de silice, on peut supposer que l'épaisseur adsorbée sature à une épaisseur comparable au rayon des billes. Par ailleurs, le modèle que nous avons utilisé suppose, en première approximation, l'additivité des volumes. Or, certaines descriptions théoriques de ces phénomènes [103] semblent indiquer qu'une telle hypothèse n'est plus vérifiée lorsqu'on s'éloigne de la zone critique. Ceci implique donc la mise en oeuvre d'une analyse basée sur un modèle permettant de dissocier le profil de concentration de chaque composé du mélange afin de traduire le comportement de chaque molécule dans le processus d'adsorption. L'élaboration d'un tel modèle est possible, mais conduit à augmenter le nombre d'inconnues dans celui-ci. Or, dans l'état actuel de l'expérience, la qualité des données expérimentales est vraisemblablement insuffisante pour permettre une telle approche.

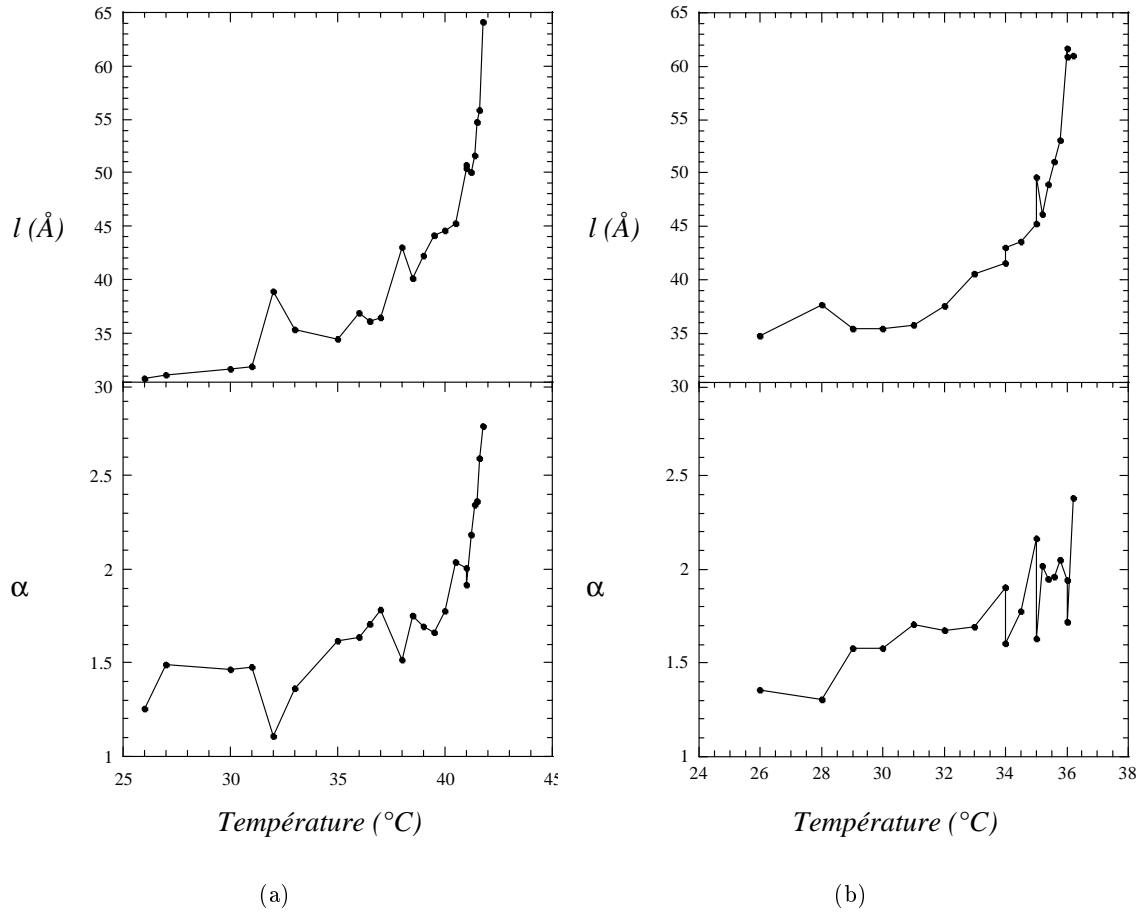


FIG. 7.15 – Evolution des paramètres du profil triangulaire, l'amplitude α et l'extention l , en fonction de la température. La figure (a) représente les résultats obtenus pour l'échantillon de concentration $\phi_{2,5DMP}=0.71$ et la figure (b) ceux obtenus pour l'échantillon de concentration $\phi_{2,5DMP}=0.69$.

7.6 Conclusion

L'étude de l'adsorption par des mesures de réflectivité sur la surface d'un substrat de quartz au contact d'un mélange binaire présente un certain nombre de difficultés à la fois expérimentales et dans l'analyse des résultats. D'un point de vue expérimental, un problème de reproductibilité de la mesure est mis en évidence. Ce type de problème est souvent rencontré lors de mesures à l'interface liquide-solide du fait de la difficulté de contrôler l'évolution de l'état de surface du substrat au cours de l'expérience. Ces résultats montrent donc la nécessité de mettre en oeuvre des tests de reproductibilité systématiques. Même si ce type de tests est difficile à réaliser sur un appareil de type grand instrument étant donné les temps de faisceau restreints dont on dispose, cette démarche est néanmoins envisageable par la conception d'une deuxième cellule permettant de doubler les mesures.

A ces problèmes expérimentaux, s'ajoute une difficulté d'analyse quantitative des résultats. L'absence de plateau de réflexion totale, qui conduit à ne disposer que d'une partie du spectre expérimental, induit de grandes incertitudes sur certains paramètres des modèles, comme l'angle d'incidence et le facteur de normalisation. D'une façon plus générale, ce type d'analyse montre à quel point il est difficile d'interpréter des données expérimentales lorsque la forme du profil d'adsorption est inconnue.

Malgré cela, cette expérience montre la possibilité d'observer un phénomène d'adsorption à l'approche de la transition de phase et semble confirmer l'adsorption en couche de la 2,5DMP déjà observée par l'étude des isothermes d'adsorption. La poursuite d'une telle expérience peut donc laisser espérer des avancées dans l'interprétation des mécanismes qui gouvernent ces phénomènes d'adsorption. Une des orientations possible pouvant améliorer cette expérience peut être d'essayer de déterminer d'autres systèmes modèles constitués de molécules dont les densités de longueur de diffusion permettent d'avoir accès à un seuil de réflexion totale.

CHAPITRE VIII

Chapitre 8

Adsorption à l'interface solide-liquide : étude par diffusion de neutrons

8.1 Introduction

Dans une démarche qui consiste à faire évoluer le système expérimental vers un modèle plus réaliste, remplacer un substrat plan semi-infini par une matrice de billes en suspension constitue une perspective intéressante. L'étude des phénomènes d'adsorption du mélange eau-2,5 DMP sur ce type de substrat présente un certain nombre d'intérêts. Tout d'abord, on augmente considérablement la surface spécifique du substrat, ce qui doit permettre, à priori, d'augmenter l'amplitude du phénomène d'adsorption. D'autre part, nous avons vu dans le chapitre précédent les difficultés relatives aux mesures de réflectivité de neutrons sur un solide plan. La technique de diffusion de neutrons au petits angles, technique très bien adaptée à l'études de colloïdes en suspension, présente en principe une mise en oeuvre expérimentale beaucoup plus simple qu'une mesure de réflectivité. Seuls quelques tests ont pu être effectués au cours de ce travail. Nous présentons les résultats de ces tests pouvant servir de base à une étude systématique ultérieure.

8.2 La diffusion de neutrons aux petits angles

8.2.1 Principe de la mesure

Une expérience de diffusion de neutrons consiste à envoyer sur un échantillon un faisceau de neutrons, de longueur d'onde λ , de faible divergence angulaire, puis à mesurer la variation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion θ . L'intensité diffusée dans une direction

donnée est définie par le vecteur de diffusion :

$$\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$$

où \vec{k}_i et \vec{k}_d sont, respectivement, les vecteurs d'onde des faisceaux incident et diffusé, ayant un module $k = 2\pi/\lambda$ dans le vide si on prend en compte uniquement la diffusion élastique.

Le vecteur de diffusion \vec{q} est le paramètre physique permettant de regrouper, sur une même courbe, les données obtenues pour différents couples (λ, θ) . Son module vaut $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ et il a pour dimension l'inverse d'une longueur. L'évolution de l'intensité diffusée en fonction de q permet d'obtenir des informations sur les corrélations de l'échantillon aux échelles q^{-1} . Compte tenu des longueurs d'onde des neutrons (comprises entre 1 et 20 Å) et des échelles étudiées (de quelques nanomètres à une centaine de nanomètres), les valeurs de q intéressantes sont obtenues pour les angles $\theta < 10^\circ$.

8.2.2 Intensité diffusée par un système dilué

L'intensité cohérente diffusée, par unité de volume, par N particules, à symétrie sphérique, monodisperses et homogènes s'écrit [97] :

$$I(q) = (\Delta\rho)^2 N_p V_p^2 F^2(q) S(q) \quad (8.1)$$

où N_p est la densité numérique d'objets diffusants et V_p le volume d'une particule. $\Delta\rho$ est le contraste de densité de longueur de diffusion, c'est à dire la différence entre la densité de longueur de diffusion du diffuseur Nb_d et celle du solvant Nb_s (dans notre cas, cette valeur est la densité de longueur de diffusion du mélange binaire). $F^2(q)$ est le facteur de forme des particules et $S(q)$ est le facteur de structure résultant des interactions entre particules. La diffusion de neutrons admet également une composante incohérente. Celle-ci est isotrope (indépendante de q) et peut être considérée comme un bruit de fond plat.

Dans le cas des systèmes très dilués, le facteur de structure est proche de 1 et sa contribution dans l'équation 8.1 peut être négligée. Le facteur de forme, qui caractérise la forme de l'objet diffusant, s'écrit d'une façon générale :

$$F^2(q) \sim \left| \int_0^\infty \Delta\rho(r) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r \right|^2 \quad (8.2)$$

Le facteur de forme d'une sphère s'exprime :

$$F_{sph}^2(q, R) = \left[3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \quad (8.3)$$

où R est le rayon apparent de la sphère. En pratique, il faudra tenir compte d'une certaine

distribution des tailles. L'adsorption sur la bille d'un des constituants du mélange se traduira en première approximation par une augmentation ou une diminution du rayon apparent selon la valeur de la densité de longueur de diffusion du composé adsorbé par rapport à celle des billes et à celle du mélange.

8.2.3 Le traitement des données

L'intensité brute mesurée pour chaque échantillon n'est pas indépendante des conditions de mesure. Cette intensité brute contient un certain nombre de contributions parasites que l'on doit extraire pour déterminer la diffusion cohérente. Elle doit être dans un premier temps normalisée par l'épaisseur de l'échantillon et par la transmission (correspondant à l'atténuation que subit l'intensité du faisceau en passant dans l'échantillon). La cellule dans laquelle est introduit l'échantillon (typiquement une cellule en quartz) induit une diffusion supplémentaire que l'on doit soustraire. Cette diffusion est mesurée indépendamment sur une cellule vide. L'efficacité du détecteur peut présenter des variations qui sont corrigées par le spectre d'un diffuseur incohérent de référence, en pratique, un échantillon d'eau légère de 1 mm d'épaisseur. La mesure sur le diffuseur incohérent de référence permet également de calculer le facteur de normalisation à appliquer sur les spectres pour accéder aux valeurs absolues d'intensité cohérente diffusée. Le détecteur comporte un bruit de fond qu'on peut mesurer facilement en substituant un fort absorbant à l'échantillon. Cependant, ce bruit est généralement assez faible et constant et peut donc être négligé.

8.3 Premiers tests effectués

L'une des principales difficultés de l'expérience réside dans le choix et la caractérisation des billes en suspension. Notre idée initiale était de pouvoir effectuer ces mesures de diffusion sur la même silice que celle employée par Hamraoui et al. [30]. Une approche utilisant la diffusion de neutrons sur le système eau-2,5DMP-silice permettrait en effet de préciser les mécanismes d'adsorption à des échelles plus petites que celles accessibles par le biais d'études thermodynamique. La silice utilisée pour la réalisation des isothermes d'adsorption, est une silice de pyrogénéation non poreuse AEROSIL 200 (Degussa), dont le diamètre moyen des particules est de 150 Å. Au préalable, certaines conditions relatives à la stabilité et à la dispersité des particules en solution doivent être étudiées pour vérifier la possibilité d'une étude par les techniques de diffusion de rayonnement. La silice AEROSIL 200 a été testée par une mesure de diffusion de rayon X à l'ESRF. Le résultat de cette mesure a montré que cette silice était beaucoup trop polydisperse et instable en solution (formation d'agréats) pour être utilisée lors d'une étude de diffusion.

Ce résultat nous a donc conduit à choisir un autre type de silice. Il s'agit de billes de silice Ludox TMA (Dupont) qui présentent des caractéristiques favorables à des mesures de diffusion.

Elles sont stables en solution aqueuse et présentent une faible polydispersité. Le diamètre moyen des particules est de 110Å.

Comme dans le cas des mesures de réflectivité, nous devons faire face à un problème de contraste, la densité de longueur de diffusion des billes de silice étant la même que celle du quartz massif. Ainsi, il nous faut substituer les molécules de H₂O, dans lesquelles les billes sont stabilisées, par des molécules de D₂O. Cette opération est réalisée en dialysant la solution initiale de billes en suspension.

Influence de la concentration du mélange

Une première expérience a été réalisée à température ambiante pour différentes concentrations en 2,5DMP. La solution de billes en suspension dans l'eau légère est dialysée dans de l'eau lourde et diluée pour atteindre la concentration de billes souhaitée. La 2,5DMP est ajoutée à l'aide de microseringues qui permettent d'ajuster les concentrations du mélange. Les mesures ont été effectuées sur le spectromètre PAXE [82] du laboratoire Léon Brillouin. Trois échantillons ont été étudiés : un échantillon contenant 4% de billes en volume, en solution dans de l'eau lourde (sans 2,5DMP) (figure 8.1), un échantillon contenant 4% de billes et 4% en volume de 2,5DMP ($x_{2,5DMP}=0.006$) (figure 8.2) et un échantillon contenant 4% de billes et 70% de 2,5DMP ($x_{2,5DMP}=0.267$) (figure 8.3).

Les spectres obtenus présentent les oscillations caractéristiques attendues pour des objets diffusant de forme sphérique. De ce fait, ces spectres ont été analysés avec le modèle de diffusion d'un sphère (équation 8.3) décrits précédemment dans lequel est ajoutée une fonction de répartition en taille des billes. Les ajustements obtenus sont très satisfaisants et permettent de déterminer pour chaque échantillon le rayon moyen des objets diffusants. Les résultats de ce calcul sont répertoriés dans la table 8.1.

Concentration	Rayon moyen R	Répartition δR
$\phi_{2,5DMP}=0$	139 Å	16%
$\phi_{2,5DMP}=0.04$	158 Å	16%
$\phi_{2,5DMP}=0.70$	142 Å	17%

TAB. 8.1 – Rayons moyens obtenus à température ambiante, pour des mélanges D₂O-2,5DMP à différentes concentrations en contact avec les billes de silice.

Les billes de silice choisies semblent donc bien adaptées aux mesures de diffusion. On peut remarquer un résultat intéressant concernant les rayons moyens obtenus. En effet, on peut observer un accroissement du rayon moyen dans le cas de l'échantillon faiblement concentrée en 2,5DMP ($\phi_{2,5DMP}=0.04$), alors qu'aucune évolution n'est observée pour le cas de l'échantillon fortement concentré en 2,5DMP ($\phi_{2,5DMP}=0.70$). Ces mesures ont été effectuées à température ambiante (25°C) et en reportant les coordonnées des deux points étudiés sur la courbe de coexistence (figure 7.3 chapitre 7), on peut constater que le point correspondant à une faible concentration

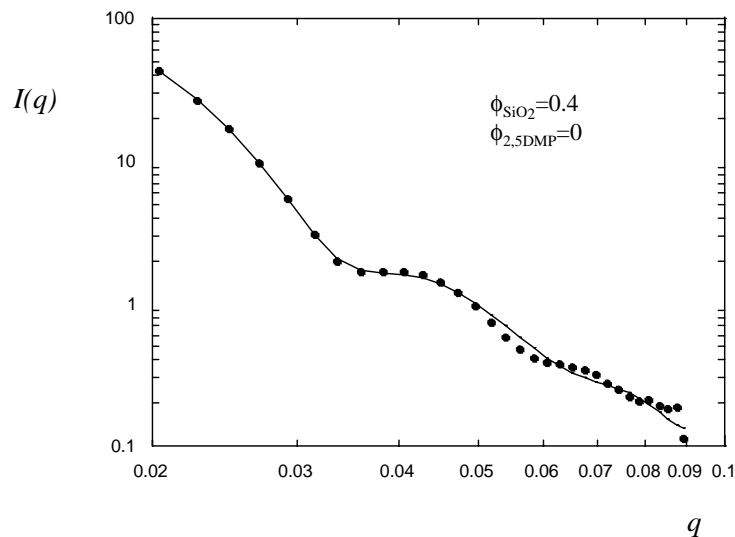


FIG. 8.1 – Intensité diffusée par un échantillon contenant 4% de billes de silice en volume, en solution dans de l'eau lourde. La ligne continue représente un ajustement par le modèle de diffusion d'une sphère de rayon $R \pm \delta R$. Ce spectre est réalisé à température ambiante.

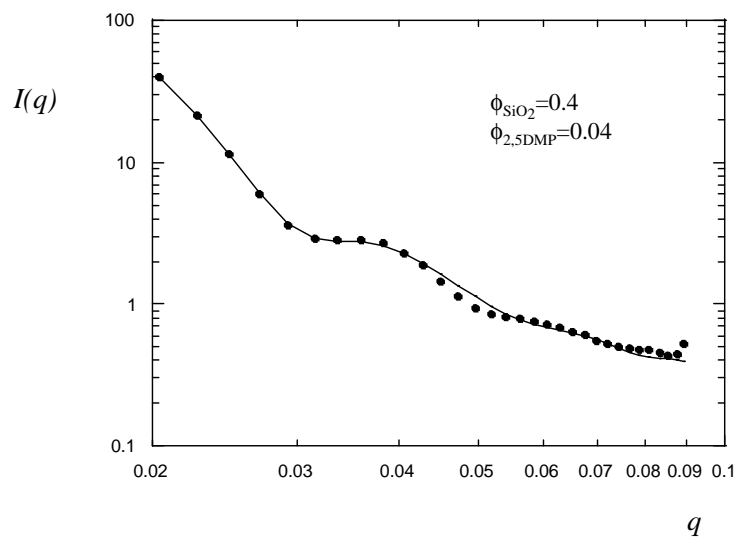


FIG. 8.2 – Intensité diffusée par un échantillon contenant 4% de billes de silice en volume, en solution dans un mélange de 2,5DMP et d'eau lourde à une concentration $\phi = 0.04$ en fraction volumique de 2,5DMP. La ligne continue représente un ajustement par le modèle de diffusion d'une sphère de rayon $R \pm \delta R$. Ce spectre est réalisé à température ambiante.

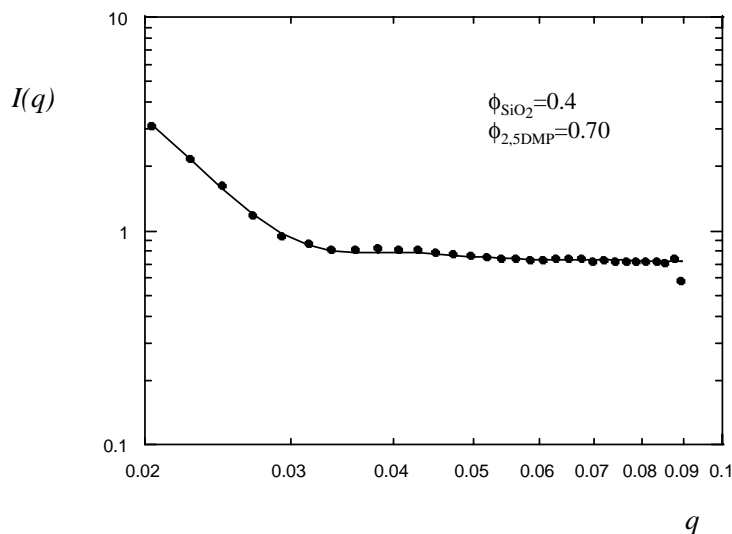


FIG. 8.3 – Intensité diffusée par un échantillon contenant 4% de billes de silice en volume, en solution dans un mélange de 2,5DMP et d'eau lourde à une concentration $\phi = 0.70$ en fraction volumique de 2,5DMP. La ligne continue représente un ajustement par le modèle de diffusion d'une sphère de rayon $R \pm \delta R$. Ce spectre est réalisé à température ambiante.

en 2,5DMP est plus proche de la transition de phase que celui fortement concentré. Ce résultat est donc encourageant car il semble indiquer qu'un processus d'adsorption sur la surface des billes se déclenche à proximité de la démixtion.

Influence de la température

Afin de pouvoir éventuellement compléter les mesures de réflectivité, nous avons effectué une deuxième expérience en nous plaçant cette fois à concentration fixe et en faisant varier la température vers la transition de phase. Les concentrations du mélange eau lourde-2,5DMP choisies sont identiques à celles explorées en réflectivité, soit respectivement 0.71 et 0.69 en fraction volumique de 2,5DMP (les fractions molaires en 2,5DMP correspondantes sont 0.27 et 0.26). La concentration de billes dans la solution est de 4% en volume. ces mesures ont été effectuées sur le spectromètre PACE [82]. Les échantillons sont placés dans un passeur d'échantillon relié à un thermostat dont la précision de température est de $0.5^\circ C$. Les spectres sont acquis pour différentes températures déterminées en fonction de la courbe de coexistence. Le problème principal de cette expérience est que nous ne disposons pas de moyen annexe pour contrôler l'approche de la démixtion. De plus, cette démixtion n'est pas visible sur l'intensité diffusée et ne change pas l'allure du spectre de diffusion. Les spectres obtenus ont été analysés comme précédemment

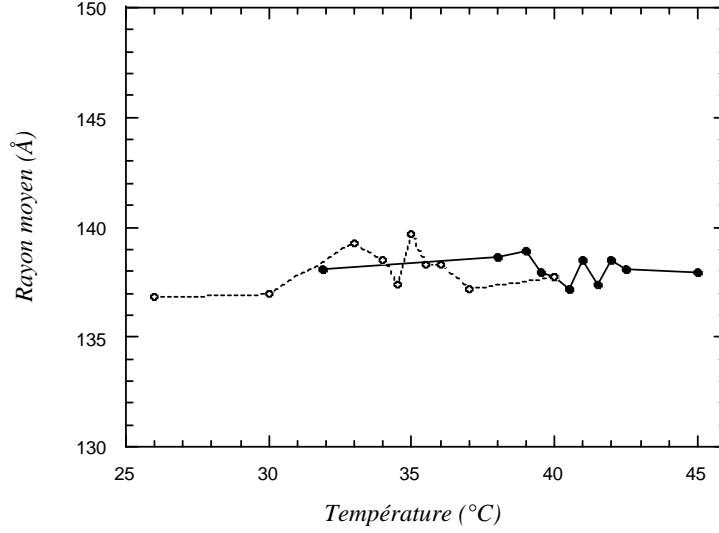


FIG. 8.4 – Evolution du rayon moyen ($\delta R=10\%$) des particules en fonction de la température pour deux échantillons de concentrations différentes, $\phi_{2,5DMP}=0.71$ ($x_{2,5DMP}=0.276$) (●) et $\phi_{2,5DMP}=0.69$ ($x_{2,5DMP}=0.258$) (○). Les températures de démixtion estimées à partir de la courbe de coexistence sont respectivement $T \sim 42^\circ C$ et $T \sim 37^\circ C$.

et Le résultat de cette expérience est que l'on n'observe pas d'évolution du rayon moyen des particules en fonction de la température (figure 8.4).

8.4 Conclusion

Ces premiers tests effectués nous ont permis de déterminer dans un premier temps, un type de billes de silice qui semble bien adapté aux mesures de diffusion aux petits angles. D'autre part, les mesures effectuées en deux points du diagramme de phase semblent indiquer un accroissement du rayon apparent des objets diffusant pour le point situé le plus près de la courbe de coexistence. Cependant, une deuxième série de mesures effectuées en fonction de la température en se rapprochant progressivement de la démixtion ne montre aucune évolution du rayon apparent. Une explication possible de ces observations est que les phénomènes attendus prennent effet dans une zone restreinte de température très proche de la démixtion. Il se peut ainsi que nous n'ayons pu les observer étant donné que nous ne disposions pas de contrôle précis et indépendant de l'approche de la démixtion. Un tel contrôle est néanmoins possible mais nécessite des modifications techniques du passeur d'échantillon sur le spectromètre. Enfin, il faut garder présent à l'esprit que le phénomène d'adsorption dépend de la nature de la surface des billes. Ainsi, une telle expérience nécessite des mesures complémentaires permettant de caractériser au mieux la composition de cette surface.

CONCLUSION

conclusion

Les travaux présentés dans cette thèse ont été motivés par des intérêts fondamentaux (la validation des prédictions théoriques du phénomène d'adsorption critique) et expérimentaux : l'application des techniques neutroniques à différents systèmes, dans un contexte plus général dont le but est d'apporter une contribution à l'élucidation de mécanismes intervenant dans des processus environnementaux.

L'étude du phénomène d'adsorption critique prévu par Fisher et De Gennes [31] a été menée sur différents mélanges binaires partiellement miscibles par la technique de réflectivité de neutrons. Une interprétation correcte d'un phénomène parasite à l'expérience, l'absorption du signal par les ménisques du liquide, permet d'analyser de façon très satisfaisante les données expérimentales en utilisant la formulation unique de Liu et Fisher [34]. Cette analyse permet d'extraire les paramètres universels du profil d'adsorption critique et les paramètres dépendant de chaque système étudié, ceux-ci étant mesurés indépendamment par des expériences complémentaires. L'étude de mélanges binaires différents et l'analyse des paramètres en fonction des prédictions théoriques permet de tester la notion d'universalité du profil d'adsorption critique. Pour les trois systèmes étudiés, nous confirmons la valeur universelle de l'exposant de la loi de puissance intervenant dans la formulation du profil. Les amplitudes trouvées dans le cas des deux mélanges méthanol deutéré-cyclohexane et méthanol-cyclohexane deutéré obéissent aux lois prévues par les simulations de Monte-carlo mais l'adsorption est plus importante pour le mélange perfluorohexane-hexane. Malgré cette distorsion par rapport à la théorie, ces résultats sont très satisfaisants et nous ont permis d'ouvrir la voie à de nouvelles expériences.

Dans la continuité directe de l'étude précédente, l'étude de l'évolution des paramètres du profil d'adsorption lorsqu'on s'écarte du point critique a été entamée sur la surface libre du mélange perfluorohexane-hexane. L'allure des courbes expérimentales obtenues par réflectivité de neutrons lors de l'approche de la démixtion, est rapidement affectée lorsqu'on s'écarte de la concentration critique du mélange. L'analyse de ces résultats est délicate et montre en particulier la difficulté de définir précisément la longueur de corrélation en dehors de l'isochore critique. La représentation paramétrique employée est fondée sur des approximations et sa validité peut être remise en cause. Du fait que l'on ne dispose pas d'arguments théoriques permettant de prédire la forme du profil en dehors du point critique, on peut également se demander si la

fonction de Liu-Fisher est adaptée à ce type de mesures. Les premiers résultats de cette analyse semblent favoriser une décroissance purement exponentielle du profil et la disparition de la loi de puissance dans la fonction de Liu-Fisher. Cependant, il est très difficile de discerner la partie en loi de puissance si la longueur de corrélation reste petite. L'interprétation de ces résultats nécessite donc des raffinements qui se poursuivent actuellement.

Nous avons ensuite appliqué la technique de réflectivité de neutrons à l'étude d'un système modèle eau/polluant/sol : le mélange eau lourde-2,5 diméthylpyridine (2,5DMP) au contact d'un substrat de quartz. Nous nous sommes intéressés à la partie du diagramme de phase où est attendue la transition de prémouillage. Les évolutions qualitatives des spectres de réflectivité à l'approche de la démixtion sont fortement marquées et révèlent la possibilité d'observer les phénomènes d'adsorption attendus. L'analyse quantitative de ces résultats a été effectuée en utilisant en première approximation des modèles simples qui supposent, entre autres, l'existence d'une couche de 2,5DMP d'épaisseur variable adsorbée sur le substrat. Si une partie des données expérimentales peut être correctement décrite par ces modèles, cette analyse fait ressortir un problème de reproductibilité de la mesure provenant vraisemblablement d'une évolution de l'état de surface du substrat au cours de l'expérience. De plus, l'interprétation du profil de concentration nécessite l'élaboration de modèles plus complexes tenant compte notamment plus précisément des deux espèces présentes dans le mélange. Une telle approche est cependant difficile à mettre en oeuvre du fait de l'absence de seuil de réflexion totale dans les spectres de réflectivité qui induit de grandes incertitudes sur certains paramètres du profil. Ceci conduit donc à s'interroger sur l'existence d'autres systèmes modèles constitués de molécules présentant des indices neutroniques plus favorables.

Au vu des problèmes posés par les mesures de réflectivité à l'interface solide-liquide, nous nous sommes orientés vers la technique de diffusion de neutrons aux petits angles qui permet d'étudier le même mélange au contact de billes de silice. Seuls quelques tests ont pu être effectués et ont permis d'observer les phénomènes d'adsorption sur la surface des billes de silice à certains endroits du diagramme de phase. La mise en oeuvre d'une étude systématique par cette technique, en particulier en fonction de la température, nécessite des améliorations expérimentales pour pouvoir disposer d'un contrôle indépendant de l'approche de la transition de phase. Une détermination précise de la nature de la surface des billes de silice est également à envisager.

Enfin, en utilisant une méthode beaucoup plus classique d'étude des surfaces (mesures de tension superficielles) présentée en annexe de ce travail, nous avons montré sur un exemple, les solutions de benzène dans l'eau, comment la proximité d'une démixtion, même très loin d'un point critique, enrichit fortement la surface libre de la solution en molécules du composant qui sera majoritairement dans la nouvelle phase sur le point de se former, ici le benzène. Cette surface peut à son tour induire l'adsorption d'un autre polluant non habituellement adsorbé comme un sel de métal lourd.

Les objectifs fondamentaux définis au départ de ce travail ont été atteints et permettent

d'envisager une étude approfondie de l'universalité du phénomène ainsi que des développements théoriques et expérimentaux pour modéliser les profils d'adsorption dans la zone non-critique. Une partie des objectifs expérimentaux a également été atteinte dans l'application des techniques neutroniques à des systèmes plus complexes. Les difficultés expérimentales et d'analyse mises en évidence lors de ces mesures ne permettent pas pour l'instant d'en extraire des interprétations précises pouvant permettre d'apporter une contribution à la compréhension des mécanismes environnementaux. Cependant, ces résultats peuvent constituer une base intéressante pour la mise en place d'études ultérieures. Ainsi, pour avancer sur la thématique liée aux problèmes de pollution à l'interface solide-liquide, il semble plus favorable de développer des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles qui présente des avantages dans la mise en oeuvre expérimentale. Par ailleurs, l'ensemble des résultats obtenus à partir des mesures de réflectivité montre que cette méthode est bien adaptée à l'étude des interfaces liquide-vapeur. Cette conclusion couplée aux résultats obtenus sur les solutions de benzène dans l'eau, ouvre des perspectives intéressantes pour la compréhension des mécanismes gouvernant le passage dans l'atmosphère de certains polluant par le biais de nappes d'eau contaminées.

ANNEXE

Annexe

Au moment de l'élaboration du sujet de thèse, nous pensions pouvoir commencer, sans forcément aller jusqu'à l'utilisation des outils neutroniques, l'analyse des situations de mouillage se rencontrant dans la pollution des sols par les hydrocarbures, et l'impact éventuel des transitions de mouillage sur la dépollution. Nous avons donc passé un temps non négligeable à nous familiariser avec les spécificités des systèmes modèles de ce type de pollution, utilisant la silice (pour les sols), et des hydrocarbures de faible poids moléculaire, tels que l'hexane, le cyclohexane et le benzène. La manipulation de ces systèmes est délicate, étant donné que les limites de solubilité de ces molécules dans l'eau sont mal connues. La dispersion des données de la littérature est significative à cet égard. De plus, il a été mis en évidence depuis plusieurs années, que le processus de dissolution, à l'état moléculaire, des hydrocarbures dans l'eau prend énormément de temps, et que, selon la méthode utilisée pour la mise en solution, on obtient des émulsions et non des solutions homogènes.

Nous avons donc essayé de simplifier le problème, en réduisant l'étude à un seul hydrocarbure, le benzène, et en nous limitant à l'étude de l'interface liquide/vapeur.

Des mesures préliminaires de tensions superficielles et interfaciales par la méthode de Wilhelmy ont montrées que la phase benzénique mouille complètement la phase aqueuse au contact de la vapeur. En considérant un déplacement isotherme dans la zone monophasique du diagramme de phase, permettant l'approche de la démixtion en variant la concentration du mélange, on peut donc s'attendre à un fort enrichissement en benzène sur la surface de la solution. Cet enrichissement correspondant à la nucléation de la phase benzénique qui va former le film de mouillage. En terme de pollution, on peut supposer que ce micro-domaine superficiel, très riche en benzène, peut servir de lieu de dissolution en surface de substances ne s'adsorbant pas habituellement. C'est le cas des sels minéraux, comme les sels de métaux lourds.

Nous avons procédé à la mesure d'un isotherme de tension superficielle à 25°C sur des solutions aqueuses de benzène, qui permet de déterminer l'adsorption du benzène sur la surface de la solution. Comme prévu, cette adsorption devient très forte à la démixtion. Nous avons ensuite utilisé une solution de benzène de concentration $0.9\ c_o$ (c_o étant la concentration de saturation à 25°C) comme solvant pour des solutions de nitrate de plomb. La réalisation d'une nouvelle isotherme de tension superficielle, en fonction de la concentration en plomb, permet

d'obtenir l'isotherme d'adsorption du sel de plomb sur la surface de solution aqueuse de benzène.

Les détails expérimentaux et les résultats de ces mesures sont présentés sous la forme d'un manuscript soumis à Langmuir. Ceux-ci montrent que la présence de benzène dans la couche de surface, favorise l'adsorption du sel de plomb, adsorption nulle par ailleurs à la surface de l'eau pure comme c'est le cas de tous les sels minéraux faiblement concentrés.

Ce type de résultat montre que le risque de passage de sels de métaux lourds dans l'atmosphère peut être augmenté dans une situation de pollution de l'eau par un hydrocarbure.

Coadsorption of benzene and lead at the air/water interface.

Mustapha Sadiki, François Quentel, Catherine Elléouet, Jean-Pierre Huruguen, Jacques Jestin, Dominique Andrieux, René Olier and Mireille Privat

UMR CNRS 6521, Département de chimie, Université de Bretagne Occidentale, 6 Av. Le Gorgeu, 29285 BREST Cedex, France.

Received

Adsorption of pollutants at sea- or lake-surface is of paramount importance with respect to life protection inside water and all around the surface, but also with respect to pollution dissemination in the atmosphere through the surface, particularly by aerosol formation.^{1,2} Traces of some pollutants are known to be harmful for living organisms even when they are simply dissolved in water. The surface existence may cause an increase in toxicity risk because surfaces and interfaces may be a place of harmful molecules accumulation, particularly if their solubility is weak.^{3,4} Two cases seem to be very lightening. Organic compounds like hydrocarbons constituting oils are hardly soluble in water, but very liable to adsorb although no convincing data are available.^{5,6} Rather soluble heavy metals have been observed in organic surfaces and accumulated in some organic colloidal materials.⁷⁻¹⁰ However, neither systematic study nor study on well defined system are available to try to gain an explanation for these observations. Moreover, what is known is that metallic salts do not adsorb at water surface.^{11,12} So, it seems worthwhile to define a simple characteristic system, and then to study the physical mechanisms that lead to the accumulation of such pollutants at surfaces or interfaces. As, first, water surface is the place where the phenomenon is of particular interest and, secondly, metallic salts are known to not adsorb, the only way to explain metal occurrence in such a surface (or in interfaces of similar properties) is to explore the existence of coadsorption of the metallic ions with organic molecules. Benzene being the most soluble hydrocarbon it seemed to us a good example of organic pollutant, whereas lead salt constitutes a good example of a heavy metal pollutant. Their chemical affinity is known¹³ and we did not take a great risk in investigating coadsorption of benzene and lead at the air water interface. In addition, this combination is a very realistic modeling of many environmental situations that result from anthropic activities: port areas, industrial wastelands, water addition systems..., are all places where the dual pollution takes place and/or is a cause of particularly fearful nuisances. The difficulty to interpret a single experiment of coadsorption led us to proceed step by step: we, thus, studied first the adsorption of benzene at the surface of water solutions of pure benzene, datum which is absolutely unknown, then the adsorption of lead nitrate from solution of pure nitrate and, finally, adsorption from mixtures while keeping constant benzene concentration. To obtain good solutions of benzene in water, we, first, prepared saturated solutions at the temperature chosen for the study. Surprisingly, the behavior of benzene in solution in water is very poorly known. According to literature data^{14,15} the concentration of benzene in saturated solution is within 0.050 and 0.178 weight % at 20°C, the value¹⁴ of 0.060 weight % at 25°C is questionable.

Recent studies have shown¹⁶ that « solutions » are in fact more often dispersions of small drops and that very solutions are obtained further to the stirring of benzene with water for several weeks at the chosen temperature. So, after several tests, we chose to investigate solutions prepared from saturated solutions stirred for four weeks.¹⁷ In the following, c_0 denotes the benzene concentration in the saturated solution at 25°C and c terms the concentration for a given experiment, being stated that only the c/c_0 ratio is known through the dilution of the saturated solution.

To determine adsorptions, we used the Gibbs method and we realized first a surface tension isotherm. Surface tensions were measured by the Wilhelmy method with a TEIC LAUDA tensiometer enclosed in a thermoregulated chest and using a platinum plate. Solutions were contained in a thermoregulated cell at the same temperature as the chest to avoid any effect of temperature gradient on the surface.¹⁸ Due to the affinity of platinum¹⁹ with benzene, the plate was burnt before any measurement. Surface tension data are given on Figure 1. Most of data are mean values of five measurements and the error bar is the standard deviation. This factor governs the reliability of the curve whose slope will give the adsorption. This error estimate is lower than the usual error calculation, which is around 0.008 γ. This is due to the systematic use of the same plate and to a very rigorous experimental procedure with a very long time of solution equilibration.²⁰ Tension variations are very small from 0 to 0.9 c_0 , but strong very close to c_0 .

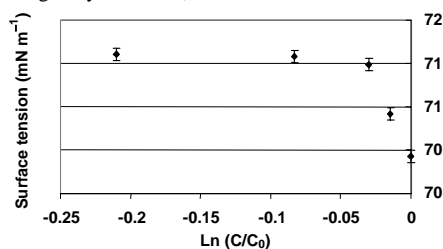


Figure 1. Surface tension isotherm of benzene in pure water at 25°C. In the c/c_0 ratio, c_0 is the unknown solubility limit.

Figure 1 shows the data on a logarithmic scale to allow the Γ_B benzene adsorption calculation from the Gibbs formula:

$$\Gamma_B = -(1/RT)(d\gamma/d\ln c/c_0) \quad (1)$$

and Figure 2 gives the adsorption isotherm calculated by formula (1). Adsorption, very weak at low concentrations, becomes rather strong close to the solubility limit. From a crude model supposing that benzene adsorbs with the ring parallel to the surface, a monolayer corresponds to $\Gamma_{2,1} = 4 \cdot 10^{-6}$ mol m⁻². Adsorption near c_0 is far much higher. This observation is quite important because it shows that even traces of benzene dissolved in water can lead to considerable amount on surfaces, i.e. in the microlayer. This behavior is very well known for amphiphiles,^{5,6} but has never been shown before for hydrocarbons.

Surface tensions were also measured on Pb(NO₃)₂ solutions²¹ for 9 concentrations from $5.7 \cdot 10^{-3}$ to $1.2 \cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹. Surface tension was quite constant and equal to that of water.²² It means that

(1) Goss, K.-U. *Atm. Environ.* **1998**, 28, 3513

(2) Resch, F.J.; Darrozes, J.S.; Afeti, G.M. *J. Geophys. Res.* **1986**, 91, 1019

(3) Briggs, G.G. *J. Agric. Food Chem.* **1981**, 29, 1050

(4) Howard, P. H.; Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals, vol. III, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1991

(5) Tanford, C.; The hydrophobic effect, Krieger, Malabar, Florida, 1991

(6) Van Poolen, H.K. and Associates; Fundamentals of enhanced oil recovery, PennWell, Oklahoma, 1980

(7) Reymond, F. *J. Electroanal. Chem. Interfac. Phenomena* **1998**, 451, 59

(8) Wan, J.; Tokunaga, T. K. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 3993

(9) Ugaso, T.; Pickering, W.F. *Talanta* **1985**, 32, 13

(10) Buffle, J.; De Vitre, P.; Chemical and biological regulation of aquatic systems, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1994

(11) Aveyard, R.; Saleem, S.M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1976**, 72, 1609

(12) Weissenborn, P.K.; Pugh, R.J. *Langmuir* **1995**, 11, 1729

(13) Guo, B.C.; Purnell, J.W.; Castleman, A.W., Jr. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 168, 155

(14) Stephen, H.; Stephen, T. (editors); Solubilities of inorganic and organic compounds, vol. 1, part 1. Pergamon Press, Oxford, London, 1963

(15) Mc Auliffe, C. *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 1267

(16) Le Thiez, P. Private Communication.

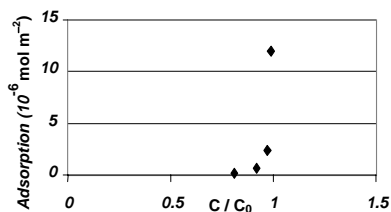


Figure 2. Adsorption isotherm of benzene on water at 25°C.

lead adsorption is zero as for most electrolytes^{11,12,23} in pure water. Finally, surface tensions were measured on mixtures prepared with a solution of benzene-in-water at 0.9 c_0 concentration used as solvent for different concentrations of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. We did not succeed to work with saturated solutions of benzene, because the presence of lead salt rapidly leads to benzene separation. The above concentration (0.9 c_0) avoids this separation while keeping some benzene on the surface (Figure 2). We expected that with lead salt concentrations around $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, μ_B benzene chemical potential would not vary with them in order to keep constant the surface concentration of benzene. Then, the equivalent of the Gibbs equation (2) for electrolytes (1/3 factor is due to the salt formula) is valid :

$$\Gamma_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = - (1/3)(d\gamma/d\ln c_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}) \quad (2)$$

So, equation (2) gives the adsorption of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ formulas and that of Pb^{++} ions. Figure 3 gives the γ values obtained at 25°C.

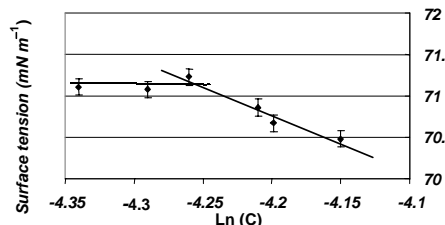


Figure 3. Surface tension isotherm of lead nitrate dissolved in a 0.9 c_0 benzene solution in water, at 25°C. Letter c is $c_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}$.

The reliability of these results is of paramount importance because the detection of lead adsorption entirely depends on it. Figure 3 consists of two parts, and the error bars allow to draw two straight lines (the error bars are those of Figure 1 multiplied by 1.5 to take into account the slight instability of the plate during the measurements). Reproducibility is good when considering that the third, fifth and sixth points remarkably come in between the first, second and fourth ones though they had been made on a different day. This prevents one from assigning the variations of tension noticeable on the three last points to a possible benzene separation: several experiments made with a saturated benzene solution as solvent showed that, when benzene separates, we could not intercalate two sets of measurements carried out at different times. As salt displaces the solubility limit of benzene, the observed variation could result from an adsorption of benzene due to a progressive displacement of this limit with increasing salt concentrations.^{24,25,26} Then, the effect of the salt could be

paradoxically assimilated to a benzene addition, and the slope of the curve should be the same as the one on Figure 2. But in fact, $d\gamma/d\ln c$ is about 35 and 7 mN m^{-1} for Figure 1 and Figure 3, respectively; in addition the curve on Figure 3 is a straight line, which is expected for the surface tension of a salt solution.^{11,12} The tension variation observed on this figure is then the consequence of lead salt adsorption on the solvent-induced benzene surface layer, and equation (2) can be used to evaluate its amount as exhibited on Figure 4.

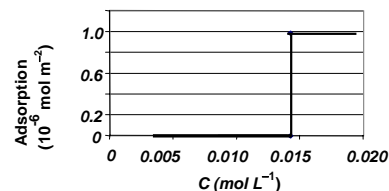


Figure 4. Adsorption isotherm of lead nitrate on water in presence of benzene at 25°C.

This figure shows that the salt concentration must go beyond a threshold to induce adsorption, which then keeps constant at about $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$. What role does benzene play in this adsorption? Without it, no salt adsorption occurs: it is needed to attract Pb^{++} ions on the surface against image forces²⁷ and likely uses the donor properties of its aromatic π system. What are the respective quantities of benzene and lead on the surface? Surface tension for pure solvent (0.9 c_0 solution of benzene) is $71.40 \pm 0.07 \text{ mN m}^{-1}$; in presence of salt, tension keeps constant at $71.17 \pm 0.07 \text{ mN m}^{-1}$, before lead adsorption. This difference may be explained by the displacement of the solubility limit in presence of salt. Figure 1 reads $c/c_0 = 0.97$ for such a tension, and figure 2 gives $\Gamma_B = 4$ to $6 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ for this ratio. As $\Gamma_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}$ is about $10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ in presence of benzene, it seems reasonable to assume that there is one lead mole for 4-6 benzene moles in the surface microlayer. Keeping in mind that the benzene monolayer is around $4 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$, and that in the last set of experiments, the benzene surface concentration was such as the monolayer was just formed or exceeded, the quantity of benzene directly in contact with the solution is the value of the monolayer; so, there is one lead ion in contact with four benzene molecules in the surface. Of course, NO_3^- ions stick also to the surface, but probably in a diffuse layer.²³

In conclusion, three extremely careful sets of experiments, namely tension isotherms for 1) true solutions of benzene in water, 2) solutions of lead nitrate in water and 3) lead nitrate dissolved in an aqueous solution of benzene, clearly showed two behaviors never seen before and of paramount importance to understand some observations about pollutant diffusion in the environment. First, though hydrocarbons dissolved in water have low solubility, they can be in considerable amount at the water surface. Second, whereas the adsorbability of salt from solutions in pure water is null, the adsorption becomes quite noticeable in presence of a hydrocarbon.

(23) Adamson, A.W. ; Physical chemistry of surfaces, Wiley-Interscience, New-York, 1990

(24) It is known that, in a liquid binary mixture, close to liquid demixing, adsorption of the component which is going to be the major one of the new phase, will drastically become stronger. See references.^{25,26}

(25) Cahn, J.W. *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 3667

(26) Huruguen, J.P. ; Amara, M. ; Méar, A.-M. ; Hamraoui, A. ; Olier, R. ; Privat, M. *J. Phys. : Condens. Matter* **2001**, 13, 4939 and Privat, M. ; Amara, M. ; Bassiloua, V. ; Bennes, R. ; Tronel-Peyroz, E. *Langmuir* **1994**, 10, 3730

(27) Onsager, L. ; Samaras, N.N.T. *J. Chem. Phys.* **1934**, 2, 528 and Bhuiyan, L.B. ; Bratko, D. ; Outhwaite, C.W. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 95, 336

(17) Rectapur benzene by Prolabo was used without any purification ; water was purified by Milli Q device.

(18) Cleanliness of glass in contact with solution was severely controlled by washing with detergent, hot water and sulphochromic mixture.

(19) Morallon, E. *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 4271

(20) The value of pure water surface tension is very close of the one found in reference²², namely 71.95 mNm^{-1} .

(21) Lead nitrate Pro Analyse by Merck was used without any purification.

(22) Handbook of Chemistry and Physics, 76th edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1995-1996

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1] J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.* **66**, 3367 (1977).
- [2] D. A. Huckaby, A. Bellemans, *J. Chem. Phys.* **81**, 3691 (1984).
- [3] P. Damay, F. Lecler, *J. Chem. Phys.* **95**, 590 (1991).
- [4] H. E Stanley. *Introduction to phase transition and critical phenomena*. Clarendon press Oxford 1971.
- [5] M. Le Bellac. *Des phénomènes critiques aux champs de jagues*. InterEditions/Editions du CNRS 1988.
- [6] L. Landau, E. Lifchitz. *Physique statistique volume 1*. MIR Moscou 3^e 1984.
- [7] N. Boccara. *Symétries Brisées*. Herman 1976.
- [8] M. A. Anisimov. *Critical phenomena in liquids and liquid cristal*. Cordon and Breach Science Publishers 1991.
- [9] G. Toulouse, P. Pfeuty. *Introduction au groupe de renormalisation et à ses applications*. P. U. G. 1975.
- [10] C. Ebner, W. F. Saam, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1486 (1977).
- [11] J. D. Van der Waals, *Z. Physik. Chem.* **13**, 657 (1894).
- [12] B. Widom, *Physica* **73**, 107 (1974).
- [13] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **28**, 258 (1958).
- [14] J. O. Indekeu, *Phys. Rev. B* **36**, 7296 (1987).
- [15] J. S. Rowlinson, B. Widom. *Molecular theory of capillarity*. Clarendon press Oxford 1982.
- [16] D. E. Sullivan, M. M. Telo da Gamma. *Fluid interfacial phenomena volume 1*. C. A. Coxton ed, 1986. p 45
- [17] S. Dietrich. *Phase transition and critical phenomena volume 12*. D. Domb, J. L. Lebowitz ed, 1988. Chap. 1.
- [18] J. O. Indekeu. *Thèse de doctorat*, Louvain 1990.
- [19] P. Tarazona, R. Evans, *Mol. Phys.* **48**, 799 (1983).

- [20] K. Ragil, J. Meunier, D. Broseta, J. O. Indekeu, D. Bonn, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1532 (1996).
- [21] D. Ross, D. Bonn, J. Meunier, *Nature* **400**, 737 (1999).
- [22] M. R. Moldover, J. W. Cahn, *Science* **207**, 1073 (1980).
- [23] D. W. Pohl, W. I. Golburg, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1111 (1982).
- [24] J. W. Schmidt, M. R. Moldover, *J. Chem. Phys.* **79**, 379 (1983).
- [25] M. Amara, M. Privat, R. Bennes, E. Tronel-Peyroz, *J. Chem. Phys.* **98**, 5028 (1993).
- [26] J. E. Finn, P. A. Monson, *Phys. Rev. A* **39**, 6402 (1989).
- [27] J. E. Rutledge, P. Taborek, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 937 (1992).
- [28] P. J. Nacher, B. Demolder, J. Dupont-Roc, *Physica B* **975**, 194 (1994).
- [29] H. Kellay, D. Bonn, J. Meunier, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2607 (1993).
- [30] A. Hamraoui, M. Privat, *J. Chem. Phys.* **107**, 6936 (1997).
- [31] M. E. Fisher, P.-G. De Gennes, *C. R. Acad. Sc. Paris* **287 B**, 207 (1978).
- [32] S. Leibler, L. Peliti, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **30**, L-403 (1982).
- [33] L. Peliti, S. Leibler, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **16**, 2635 (1983).
- [34] A. J. Liu, M. E. Fisher, *Phys. Rev. A* **40**, 7202 (1989).
- [35] R. Z. Bariev. *Teor. Mat. Fiz.* **77**, 127 (1988).
- [36] R. Z. Bariev. *Teor. Mat. Fiz.* **40**, 95 (1979).
- [37] J. H. Carpenter, B. M. Law, D. S. P. Smith, *Phys. Rev. E* **59**, 5655 (1999).
- [38] J. H. Carpenter, J.-H. J. Cho, B. M. Law, *Phys. Rev. E* **61**, 532 (2000).
- [39] A. Ciach, A. Maciolk, J. Stecki, *J. Chem. Phys.* **108**, 5913 (1998).
- [40] A. Ciach, U. Ritschel, *Nuc. Phys B* **489**, 653 (1997).
- [41] P. Czerner, U. Ritschel, *Physica A* **237**, 240 (1997).
- [42] J. H. Cho, B. M. Law, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2070 (2001).
- [43] N. S. Desai, S. Peach, C. Franck, *Phys. Rev. E* **52**, 4129 (1995).
- [44] D. Beysens, L. Leibler, *J. Phys. (Paris) Lett.* **43**, 133 (1982).
- [45] G. Zalczer, *J. Phys. (Paris)* **47**, 379 (1986).
- [46] H. Zhao, A. Penninckx-Sans, L.-T. Lee, D. Beysens, G. Jannink, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1977 (1995).
- [47] J. R. Howse, J. Bowers, E. Manzanares-Papayanopoulos, I. A. McLure, R. Steitz, *Phys. Rev. E* **59**, 5577 (1999).

-
- [48] H. W. Diehl, M. Smock, *Phys. Rev. B* **47**, 5841 (1993).
 - [49] D. P. Landau, K. Binder, *Phys. Rev. B* **41**, 4786 (1990).
 - [50] M. Smock, H. W. Diehl, D. P. Landau, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98**, 486 (1994).
 - [51] D. S. P. Smith, B. M. Law, M. Smock, D. P. Landau, *Phys. Rev. E* **55**, 620 (1997).
 - [52] G. Flöter, S. Dietrich *Z. Physik B* **97**, 213 (1995).
 - [53] C. Franck, S. E. Schnatterly, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 763 (1982).
 - [54] J. A. Dixon, M. Schlossman, X.-L. Wu, C. Franck, *Phys. Rev. B* **31**, 1509 (1985).
 - [55] C. Franck, *J. Chem. Phys.* **82**, 5633 (1985).
 - [56] M. Schlossman, X.-L. Wu, C. Franck, *Phys. Rev. B* **31**, 1478 (1985).
 - [57] D. Beaglehole, *J. Phys. Chem.* **87**, 4749 (1983).
 - [58] B. Heidel, G. H. Findenegg, *J. Chem. Phys.* **87**, 706 (1987).
 - [59] R. Süssmann, G. H. Findenegg, *Physica A (Amsterdam)* **156**, 114 (1989).
 - [60] A. Hirtz, K. Bonkhoff, G. H. Findenegg, *Adv. Colloid Interface Sci.* **44**, 241 (1993).
 - [61] J. W. Schmidt, M. R. Moldover, *J. Chem. Phys.* **83**, 1829 (1985).
 - [62] J. W. Schmidt, *Phys. Rev. A* **41**, 885 (1990).
 - [63] D. Bonn, H. Kellay, G. H. Wegdam, *J. Chem. Phys.* **99**, 7115 (1993).
 - [64] B. M. Law, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1555 (1991).
 - [65] B. M. Law, C. M. Sorensen, F. Zhou, *Fluid Phase Equilibria* **75**, 225 (1992).
 - [66] D. S. P. Smith, B. M. Law, *Phys. Rev. E* **54**, 2727 (1996).
 - [67] C. L. Caylor, B. M. Law, *J. Chem. Phys.* **104**, 2070 (1996).
 - [68] M. P. Khosla, B. Widom, *J. Colloid Interface Sci.* **76**, 375 (1980).
 - [69] N. Nagarajan, W. W. Webb, B. Widom, *J. Chem. Phys.* **77**, 5771 (1982).
 - [70] M. Privat, L. Ténèbre, R. Bennes, E. Tronel-Peyroz, J. M. Douillard, L. Ghaicha, *Langmuir* **4**, 1151 (1988).
 - [71] L. Ghaicha, M. Privat, L. Ténèbre, R. Bennes, E. Tronel-Peyroz, J. M. Douillard, *Langmuir* **4**, 1326 (1988).
 - [72] R. Bennes, M. Privat, E. Tronel-Peyroz, M. Amara, *Langmuir* **7**, 1088 (1991).
 - [73] M. Amara, M. Privat, R. Bennes, E. Tronel-Peyroz, *Europhys. Lett.* **16**, 153 (1991).

- [74] S. Karad, M. Amara, A. Laouenan, E. Tronel-Peyroz, R. Bennes, M. Privat, *J. Chem. Phys.* **100**, 1498 (1994).
- [75] S. Blümel, G. H. Findenegg, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 447 (1985).
- [76] G. H. Findenegg, R. Löring, *J. Chem. Phys.* **81**, 3270 (1984).
- [77] P. Sibille. *Thèse de doctorat*, Paris VI 1998.
- [78] A. Braslau, P. S. Pershan, G. Swislow, *Phys. Rev. A* **38**, 2457 (1988).
- [79] S. Dietrich, R. Schack, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 140 (1987).
- [80] C. Fermon, F. Ott, A. Menelle. *X-ray and neutron reflectivity : principles and applications*. Jean Daillant, Alain Gibaud ed, 1999.
- [81] J. Penfold, R. K. Thomas, *J. Phys. : Condens. Matter* **2**, 1369 (1990).
- [82] [http ://www-llb.cea.fr](http://www-llb.cea.fr).
- [83] C. Houessou, P. Guenoun, R. Gastaud, F. Perrot, D. Beysens, *Phys. Rev. A* **32**, 1818 (1985).
- [84] D. Bonn. *Thèse de doctorat*, Université d'Amsterdam 1993.
- [85] *Handbook of chemistry and physics*, 68^e édition, CRC PRESS 1987.
- [86] D. Beysens, P. Calmette, *J. Chem. Phys.* **66**, 161 (1977).
- [87] P. Bergé, *Journal de Physique Colloque C5a, supplément au n° 10*, 161 (1971).
- [88] K. Kawasaki, *Annals of Physics* **61**, 1 (1970).
- [89] A. Oleinikova, M. Bonetti, *J. Chem. Phys.* **104**, 3111 (1996).
- [90] E. D. Siggia, B. I. Halperin, P. C. Hohenberg, *Phys. Rev. B* **13**, 2110 (1976).
- [91] B. R. McLain, M. Yoon, J. D. Lister, S. G. J. Mochrie, *Eur. Phys. J. B* **10**, 45 (1999).
- [92] M. E. Fisher, A. Aharony, *Phys. Rev. B* **10**, 2818 (1974).
- [93] A. Penninckx-Sans. *Thèse de doctorat*, Paris VI 1995.
- [94] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolski, W. T. Vetterlink. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press 3^e 1986.
- [95] J. Bowers, I. A. McLure, R. Whitfield, A. N. Burgess, A. Eaglesham, *Langmuir* **13**, 2167 (1997).
- [96] M. Bonetti, P. Calmettes, C. Bervillier, *J. Chem. Phys.* **115**, 4660 (2001)
- [97] J. P. Cotton, *J. Phys. IV (France)* **9**, prl-21 (1999).
- [98] A. Hamraoui. *Thèse de doctorat*, Université de Bretagne Occidentale 1996.
- [99] M. Privat, M. Amara, A. Hamraoui, H. Sellami, A. M. Mear, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98**, 626 (1994).

- [100] A. Hamraoui, M. Privat, H. Sellami, *J. Chem. Phys.* **106**, 222 (1997).
- [101] R. J. L. Andon, J. D. Cox, *J. Chem. Soc.*, 4601 (1952).
- [102] T. Narayanan, A. Kumar, E. S. R. Gopal, D. Beysens, P. Guenoun, G. Zalczer, *Phys. Rev. E* **48**, 1989 (1993).
- [103] M. M. Telo Da Gama, R. Evans, *Mol. Phys.* **48**, 687 (1983).